GENERAL LIBRARY
FEB 9 1926
UNIV. OF MICH.

Ausgegeben am 16. Juni 1916.

1916. No. 6, 7 u. 8.

# JOURNAL

FÜR

# PRAKTISCHE

# CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

## ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 93.

SECHSTES, SIEBENTES UND ACHTES HEFT

LEIPZIG, 1916.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

DÖRRIENSTRASSE 16.

☞ *Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 2 Bänden) ausgegebenen Jahrgang ℳ 24.— Porto für die direkte Zusendung im Inlande ℳ 1.50, nach dem Auslande ℳ 2.40.*

# Inhalt.

Seite

Mitteilungen aus der technologischen Abteilung des Chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig.

XI. Berthold Rassow, Wilhelm Döhle und Edwin Reim †: Über neue Derivate des Benzothiazols und seiner Homologen . . . . . 183

1. B. Rassow und W. Döhle: Über neue Derivate des Benzothiazols . . . . . 184

2. Berthold Rassow und Edwin Reim †: Neue Derivate des o- und p-Tolathiazols . . . . . 214

O. Hesse: Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile. (Vierzehnte Mitteilung.) . . . . . 254

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

Maria Savelsberg: Über Laurents Benzimid (Benzal-Benzaldehydcyanhydrin-Acetal . . . . . 271

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:
durch Johann Ambrosius Barth in Leipzig, Dürrienstraße 16.

Am 11. April 1916 starb

# Ernst von Meyer

Professor an der Technischen Hochschule
in Dresden

der verdienstvolle Herausgeber
dieses Journals seit 1885

Ein Nachruf wird folgen

# Mitteilungen aus der technologischen Abteilung des Chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig.

## XI. Über neue Derivate des Benzothiazols und seiner Homologen;

von

**Berthold Rassow, Wilhelm Döhle**[1]) und **Edwin Reim †.**[2])

### Einleitung.

Werner Hoffmann[3]) hat in einer Arbeit, die er in der technologischen Abteilung des chemischen Laboratoriums ausführte, festgestellt, daß Phenylthioglykolcarbonsäure beim Behandeln mit Schwefelsesquioxyd in rote Farbstoffe der Thioindigogruppe übergeht.

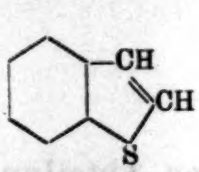
Ich legte mir die Frage vor, ob das Benzothiazol, das man sich vom Thionaphten, der Muttersubstanz des Thioindigorots, durch Ersatz der $\beta$-ständigen Methingruppe durch Stickstoff oder auch vom Indol durch Ersatz eines Methins durch Schwefel ableiten kann:

---

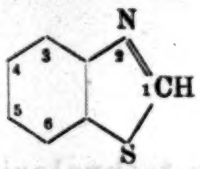
[1]) Vgl. die Inaugural-Dissertation von W. Döhle, Leipzig 1912.

[2]) Die Dissertation von Edwin Reim war eben vollendet, als der Ausbruch des Weltkrieges den Verfasser unter die Waffen rief; als Unteroffizier der Reserve im Infanterie-Regiment Nr. 106 fiel er am 16. Januar 1915. Es ist mir eine wehmütige Freude, dem ungewöhnlich begabten und tüchtigen Fachgenossen durch Veröffentlichung seiner wissenschaftlichen Arbeit ein literarisches Denkmal zu setzen. Einige Ergänzungen dieser Arbeit wurden von Dr. Wilhelm Döhle durchgeführt, als er im Sommer 1915 mit längerem Erholungsurlaub aus dem Felde nach Leipzig heimgekehrt war. Die betreffenden Abschnitte sind im experimentellen Teil der zweiten Arbeit durch (D.) gekennzeichnet. Auch für seine eifrige und erfolgreiche Mitarbeit bei der Bearbeitung des von E. Reim hinterlassenen Manuskriptes für den Druck schulde ich Dr. Döhle großen Dank. Rassow.

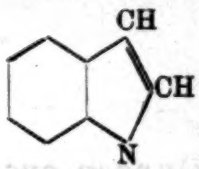
[3]) Vgl. die Inaugural-Dissertation, Leipzig 1912.




Thionaphten



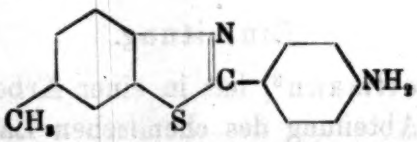

Benzothiazol




Indol

gleichfalls durch Schwefelsesquioxyd zu Farbstoffen kondensiert würde.

Versuche in dieser Richtung wurden auch dadurch nahe gelegt, daß ich beobachtet hatte, daß ein anderer Körper der Thiazolreihe mit Schwefelsesquioxyd einen gelben Schwefelfarbstoff zu bilden vermag. Es ist das das Dehydrothiotoluidin, von dem wir wissen, daß es μ-p-Aminophenyl-p-toluthiazol




ist. Dieses Thiazolderivat liefert mit Schwefelsesquioxyd einen Farbstoff, der dem Primulin zwar ähnlich, aber durch seine Verküpbarkeit doch als Schwefelfarbstoff charakterisiert ist.

Die Ergebnisse der Untersuchung des Benzothiazols, ferner des o- und des p-Toluthiazols sind in den folgenden Mitteilungen niedergelegt. Weitere Arbeiten werden sich anschließen, sobald wieder Zeit für friedliche Arbeiten ist.

Rassow.

---

## 1. Über neue Derivate des Benzothiazols;

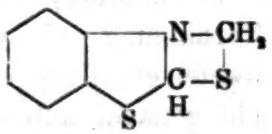
von

**B. Rassow** und **W. Döhle.**

Die Erwartung, Benzothiazol würde mit Schwefelsesquioxyd einen Farbstoff liefern, ist nur bedingt eingetroffen. Zwar erhält man bei der Reaktion gelbe unlösliche Substanzen; diese lassen sich aber nicht verküpen und haben daher nicht den Charakter von Farbstoffen der genannten Gruppen. Sie sind amorph, in allen in Betracht kommenden Mitteln unlöslich, von beigemengtem Schwefel kaum zu trennen und wurden daher nicht weiter untersucht. Zugleich zeigte sich aber, daß das Benzothiazol zum großen Teil in Sulfosäuren überging. Da nun im Benzol substituierte Benzothiazolderivate

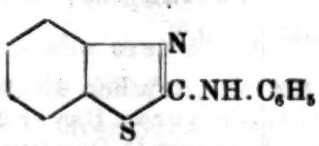
nur in sehr geringer Zahl bekannt sind und Sulfonsäuren dieser Art überhaupt noch nicht beschrieben wurden, haben wir sie genauer untersucht.

Als wir die Arbeit begannen, waren hauptsächlich drei Wege zur Darstellung des Benzothiazols bekannt. A. W. Hofmann[1]) hat es aus o-Aminothiophenol und Ameisensäure sowie aus Formanilid und Schwefel gewonnen. Da die Darstellung des o-Aminothiophenols sehr umständlich ist, und die zweitgenannte Reaktion schlechte Ausbeuten gibt, benutzten wir eine dritte Methode, die Möhlau und Krohn[2]) beschrieben haben. Sie erhitzten Dimethylanilin mit Schwefel und bekamen dabei Benzothiazol in leidlicher Ausbeute. Besonders interessant war uns aber ein zweites Produkt, das Möhlau und Krohn bei der gleichen Reaktion gewonnen haben; es hat die empirische Formel $C_8H_7NS_2$ und Möhlau hat ihm die Formel



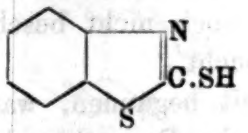

gegeben. Möhlau hat diese Substanz unbenamst gelassen. Wir nennen sie Benzothiazolmethensulfid, sind uns aber darüber klar, daß der Name sich nicht vollkommen mit der angenommenen Konstitution deckt.

Es schien uns denkbar, daß durch die Sulfonierung dieses Produktes und den Abbau ihrer Sulfosäure neues Licht auf die Konstitution der immerhin merkwürdig zusammengesetzten Substanz geworfen würde. Da sie nun ausschließlich bei der Möhlauschen Thiazoldarstellung erhalten wird, haben wir uns dieser ausschließlich bedient. Bei häufiger Wiederholung gelang es uns, die von Möhlau angegebenen Ausbeuten zu verbessern; auch beobachteten wir drei weitere Produkte der Reaktion zwischen Dimethylanilin und Schwefel, die Möhlau nicht erwähnt. Zwei davon entstehen in so großer Menge, daß wir sie leicht identifizieren konnten. Es sind das 1-Anilidobenzothiazol:




[1]) Ber. 13, 18 (1880). [2]) Ber. 21, 60 (1888).

und 1-Mercaptobenzothiazol:




Die Entstehung des Anilidoderivates ist so zu erklären, daß durch den Schwefel das Dimethylanilin zum Teil zu Monomethylanilin und Anilin abgebaut wird; das letztere wirkt dann auf Benzothiazol substituierend ein. Die Bildung der Mercaptoverbindung ist ein wichtiger Beweis dafür, daß bei der Reaktion zwischen Dimethylanilin und Schwefel eines der beiden Methylkohlenstoffatome mit zwei Schwefelatomen zu reagieren vermag. Diese Beobachtung bildet eine wichtige Stütze für die Konstitutionsformel, die Möhlau dem Benzothiazolmethensulfid (vgl. oben) gab. Setzt doch diese Formel gleichfalls voraus, daß zwei Schwefelatome in ein Methyl substituierend eintreten.

Die dritte neue Verbindung, die wir beim Kochen von Dimethylanilin mit Schwefel erhielten, entsteht in so geringer Menge, daß wir sie nicht genauer untersuchen konnten.

Wir haben nicht unterlassen festzustellen, ob die Möhlausche Reaktion nicht durch den Zusatz von Katalysatoren, wie Jod oder Aluminiumchlorid, beschleunigt und in bezug auf die Ausbeuten verbessert werden könnte. Kann man doch die Reaktion zwischen Diphenylamin und Schwefel durch Hinzufügen von etwas Jod annähernd quantitativ gestalten.[1]) Eine erhebliche Beschleunigung trat bei unseren Versuchen zwar ein; aber die Schwefelung geht unter diesen Umständen viel zu weit; es entstehen fast nur hochmolekulare asphaltähnliche Produkte und die Ausbeute an Benzothiazol wird verschwindend gering.

Wenn man auch in neuerer Zeit die Herstellung von o-Aminothiophenol durch Clasz[2]) sehr vereinfacht und verbilligt worden ist und damit die alte Hofmannsche Methode zur Gewinnung des Benzothiazols aussichtsvoller wurde, so behielten wir doch die Möhlausche, eben wegen der interessanten Nebenprodukte, bei.[3])

---

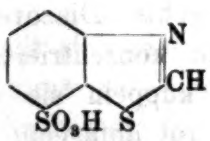
[1]) D.R.P. Nr. 222878. [2]) Ber. 45, 1029.

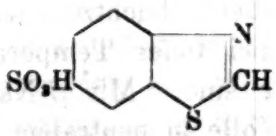
[3]) Die Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. hatten die große Freundlichkeit, die recht übelriechende Operation in größerem Maßstabe für uns auszuführen.

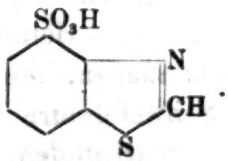
Wir geben im folgenden zuerst eine kurze Zusammenstellung der Resultate, die wir bei der Sulfonierung des Benzothiazols und dem Abbau der Sulfosäuren bekamen und schließen die Untersuchung des Benzothiazolmethensulfids, seiner Sulfonsäure und Abbauprodukte an.

## Die Benzothiazolsulfosäuren.

Benzothiazol läßt sich in der üblichen Weise leicht sulfonieren und liefert dabei drei Sulfosäuren, deren Trennung nicht ohne Schwierigkeiten war. Die Analysen zeigten, daß alle drei Säuren der Zusammensetzung $C_7H_4NS.SO_3H$ entsprachen. Sie haben ganz den Charakter aromatischer Sulfosäuren, besitzen keinen Schmelzpunkt, krystallisieren gut und sind starke Säuren, deren Salze durch Essigsäure nicht zerlegt werden.



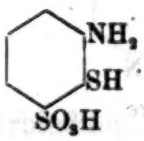




Der systematische Abbau ergab, daß die Sulfosäuregruppe in die 6-, 5- und 3-Stellung eintritt.

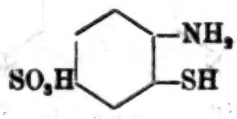
Von alkoholischem Kali werden die Benzothiazolsulfosäuren in die Aminothiophenolsulfosäure und Ameisensäure gespalten, nach der Gleichung:

$$K.SO_3.C_7H_4NS + 2KOH + H_2O = KSO_3C_6H_3NH_2SK + H.COOK$$

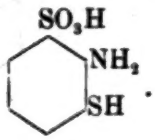
Bemerkenswert ist, daß die 5-Sulfosäure schon beim Kochen der neutralen Lösung des Baryumsalzes zum Teil gespalten wird. Es wurden durch Aufspaltung der Thiazolsulfosäuren dargestellt die folgenden drei Aminothiophenolsulfosäuren:




1,2,3



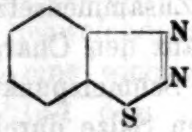

1,2,4




1,2,6

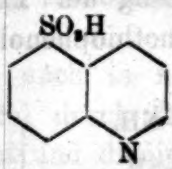
Sie verhalten sich alle drei wie aromatische Sulfosäuren; sie sind ziemlich starke Säuren, deren Alkalisalze neutral reagieren. Die meisten ihrer Salze sind leicht zersetzlich, nur einige der 1,2,6-Aminothiophenolsulfosäure sind gut krystalli-

sierbar. Die Säuren sind infolge der SH-Gruppe und der Aminogruppe leicht zu oxydieren; die dabei entstehenden Produkte sind aber sehr schwer zu fassen. Aus der 1,2,3-Säure erhielten wir zwar ein Disulfid, jedoch nicht in der erforderlichen Reinheit und Menge, um es analysieren zu können. Während das Aminothiophenol und seine bis jetzt bekannten Derivate (es sind einige Homologe, eine Nitro- und eine Aminoverbindung, sowie eine Carbonsäure bekannt) nach den Untersuchungen von P. Jacobson[1]) sehr leicht in die gut krystallisierenden und schwer zersetzlichen Diazosulfide vom Typus

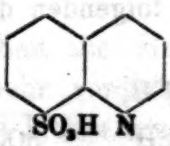



übergehen, ist dies bei den Sulfosäuren nicht der Fall. Sie lieferten vielmehr äußerst leichtzersetzliche echte Diazoverbindungen, die nur bei tiefer Temperatur in konzentrierter Schwefelsäure haltbar sind. Mit $\beta$-Naphtol kuppeln sie zu Azofarbstoffen, die Wolle in neutralem Bade rot anfärben.

Von Jodwasserstoff und Phosphor werden die Aminothiophenolsulfosäuren, zum Teil schon bei Atmosphärendruck, zu Anilinsulfosäuren reduziert. Aus der 1,2,3-Säure erhielten wir Metanilsäure, die allerdings aus der 1,2,5-Säure auch entstehen könnte. Wir nehmen aber die 1,2,3-Stellung als die richtige an, ebenso wie die 6-Stellung der zugehörigen Benzothiazolsulfosäure, weil beim Chinolin, dessen große Ähnlichkeit mit dem Benzothiazol bekannt ist, die Sulfosäuregruppen ebenfalls in o-Stellung zum Ring eintreten:




5-Säure




8-Säure

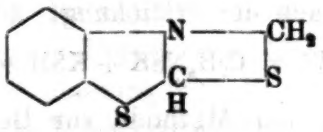
Die Konstitution der beiden anderen Säuren konnte eindeutig festgestellt werden, da aus ihnen bei der Reduktion p- und o-Anilinsulfosäuren entstanden.

---

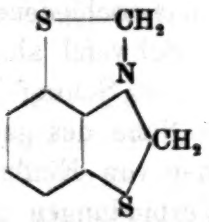
[1]) Ann. Chem. 277, 209.

### Das Benzolthiazolmethensulfid.

Für die aus Schwefel und Dimethylanilin entstehende Verbindung $C_9H_7NS_2$ haben Möhlau und Krohn die Konstitutionsformel

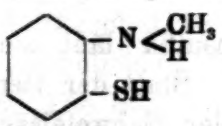


gewählt, auf Grund der Analysen und des Molekulargewichts. Die an sich auch denkbare symmetrische Formel

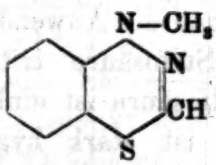


läßt sich nicht aufrecht erhalten, da eins der beiden Schwefelatome sehr locker gebunden ist, während die symmetrische Formel die Gleichwertigkeit beider Schwefelatome voraussetzt.

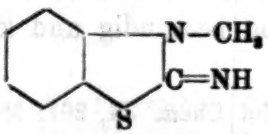
Im Verlaufe der Arbeit gelangten wir zu Resultaten, die mit der von Möhlau angegebenen Konstitution in Einklang zu bringen sind. Durch Schmelzen mit Kali erhielten wir daraus das Monomethylaminothiophenol,



das schon auf andere Weise erhalten wurde, und zwar von C. D. Harries und E. Loewenstein[1]) aus Phenylmethylthiocarbizin,



eine Verbindung, der nach Ansicht von A. Hugershoff[2]) die Formel:



zukommt.

---

[1]) Ber. 27, 861. [2]) Ber. 36, 3138.

Daneben erhielten wir Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, deren Entstehung besonders leicht beim Kochen von Benzothiazolmethensulfid mit konzentrierter Baryumhydroxydlösung nachgewiesen werden konnte. Die Zersetzung durch Kali verläuft also nach der Gleichung:

$$C_8H_7NS_2 + 4KOH = C_7H_8NSK + KSH + K_2CO_3 + H_2O.$$

In Analogie zu der Methode zur Bestimmung des bleischwärzenden Schwefels in Eiweißstoffen[1]) wurde das Benzothiazolmethensulfid längere Zeit mit n/1-Natronlauge und Bleiacetat gekocht und das ausgeschiedene Schwefelblei bestimmt. Dabei wurde ein Atom Schwefel abgespalten. Einen Rückschluß auf die Bindung dieses Schwefels läßt diese Bestimmung jedoch nicht zu, da die Nähe des gegen Alkali so unbeständigen Thiazolringes sicher von Einfluß ist. Krüger[2]) fand, daß wäßrige Alkalien Verbindungen der Form =C=S unter Bildung von Schwefelalkali zersetzen, während diejenigen Verbindungen, in denen der Schwefel zwei Kohlenstoffatome verbindet: ≡C—S—C≡, niemals Schwefelalkali liefern. Diese Beobachtungen beziehen sich jedoch nur auf Eiweißstoffe, bei denen ein Thiazolring noch nicht beobachtet wurde.

### Benzothiazolmethensulfidsulfosäure.

Benzothiazolmethensulfid läßt sich viel schwerer sulfonieren als Benzothiazol. Statt der vierfachen mußte die zehnfache Menge rauchender Schwefelsäure genommen werden, und auch dann blieb ein Teil der Base noch unangegriffen. Außerdem bildete sich nur eine Sulfosäure, $C_8H_6NS_2.SO_3H$, ein Resultat, an dem auch die Anwendung höherer Temperatur nichts änderte. Die Sulfosäure tritt in Parastellung zum Stickstoffatom. Die Sulfosäure ist einbasisch, löst sich äußerst leicht in Wasser und ist stark hygroskopisch; sie ist unlöslich in wasserfreien organischen Lösungsmitteln. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Säuren besitzt sie einen Schmelzpunkt. Ihre Salze sind beständig und krystallisieren gut.

---

[1]) Mörner, Z. physiol. Chem. 34, 201; Meyer, Analyse und Konstitutionsbestimmung, 2. Aufl., S. 245.

[2]) Pflüg. 43, 244.

Eine bemerkenswerte Ausnahme bildet das Quecksilbersalz. Bei seiner Darstellung aus Quecksilberchlorid und dem Kaliumsalz der betreffenden Säure entsteht nämlich eine steife Gallerte, auch wenn die Lösungen recht verdünnt sind. Die nähere Untersuchung der Gallerte ergab auffallende Analogien mit rein organischen Gallerten, wie Gelatine und Agar-Agar, so daß wir auf Veranlassung von W. Ostwald, dem wir für diesen Teil der Arbeit wertvolle Anregungen verdanken, die weitere Untersuchung besonders hinsichtlich des kolloidchemischen Verhaltens durchführten. Diese speziellen kolloidchemischen Studien sind in der Kolloidzeitschrift Bd. 12, Heft 2, S. 71 veröffentlicht.

Durch konzentrierte Baryumhydroxydlösung wird die Säure glatt aufgespalten, während schmelzendes Alkali zu schwarzen, öligen Produkten führt. Durch Baryt wird Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, der als Schwefelblei quantitativ bestimmt werden konnte, herausgelöst. Es wurde $^1/_3$ des Schwefelgehalts, also ein Atom, abgespalten. Als drittes Produkt der Spaltung entsteht in befriedigender Ausbeute Methylamino-2-thiophenol-4-sulfosäure, die sich ganz ähnlich wie die Aminothiophenolsulfosäure verhält. Das Disulfid der Säure wurde verhältnismäßig leicht erhalten und durch seine Säurezahl gekennzeichnet.

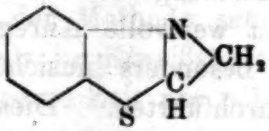
Jodwasserstoff und Phosphor reduzieren die Säure schon beim Kochen unter gewöhnlichem Druck unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Die Säure, die dabei entsteht, ergab bei der Analyse Werte, die auf eine Monomethylanilinsulfosäure stimmten. In den Eigenschaften stimmt sie aber mit keiner der 4 (!) in der Literatur verzeichneten Säuren überein. Mit der von M. M. Richter als isomere Monomethylanilin-3-sulfosäure[1]) bezeichneten Säure hat sie zwar die Krystallform und den Zersetzungspunkt gemein, aber nicht die Löslichkeit. Da sie beim Oxydieren mit Chromsäure p-Chinon bildet, ist die bei der Reduktion entstandene Säure sicher eine p-Sulfosäure.

---

[1]) Die von M. M. Richter gewählte Bezeichnung „isom. 1,3-Sulfosäure" ist nicht gerechtfertigt. Gnehm und Scheutz lassen die Frage der Konstitution dieser Säure offen. Dies. Journ. [2] 63, 408.

## Oxydation von Benzothiazolmethensulfid mit Salpetersäure.

Möhlau, Krohn und Klopfer[1]) beschrieben als Produkt der Oxydation des Benzothiazolmethensulfids mit Salpetersäure eine Base vom Schmp. 202°, die in geringer Ausbeute entstand und von ihnen als Iso-μ-methylbenzothiazol



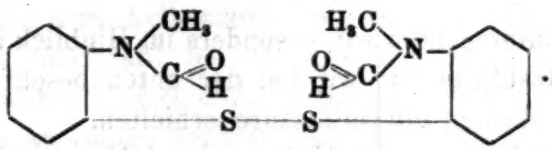

bezeichnet wurde. Sie erhielten zuerst das Sulfat, das sie mit alkoholischer Kalilauge zersetzten. Wir fanden, daß sich das Sulfat direkt abscheidet, wenn man das Methensulfid unter starker Kühlung und kräftigem Rühren in starke Salpetersäure (D. 1,3) einträgt. Dieses Sulfat lösten wir in wenig heißem Wasser und zerlegten es mit konz. Ammoniak; dabei schied sich ein rotbraunes Öl ab, das, mit heißem Alkohol verrieben, sofort krystallisierte, und nach Umkrystallisieren aus Benzol bei 202° schmolz.[2]) Aus dem ammoniakalischen Filtrat schieden sich im Verlaufe einiger Tage mit dem zunehmenden Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks reichlich Krystalle aus, die in Alkohol, besonders in der Hitze, sehr leicht löslich waren und beim Erkalten der Lösung so langsam auskrystallisierten, daß geringe Mengen des Iso-μ-methylbenzothiazols, die zuerst anschossen, leicht entfernt werden konnten; sodann fiel beim Impfen und Reiben eine zweite Base, wenn auch erst nach mehreren Wochen vollständig, aus. Die Ausbeute hiervon war etwas größer als die des Iso-μ-methylbenzolthiazols. Die neue Verbindung schmilzt bei 107°—108°, löst sich leicht in allen organischen Mitteln, wurde aber von 20 prozent. Salzsäure auch bei längerem Stehen in der Kälte nicht gelöst. 35 prozent. kalte Salzsäure nimmt sie glatt auf. Die basischen Eigenschaften sind also sehr wenig ausgeprägt. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab Werte, die auf eine Verdoppelung

[1]) Ber. 21, 65; 31, 3166.

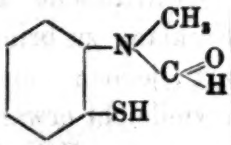
[2]) In Alkohol lösen sich die Krystalle vom Schmp. 202° auch in der Hitze nur schwer. Die Bemerkung Möhlaus: „wurden aus wenig Alkohol umkrystallisiert" trifft also nicht ganz zu.

des Moleküls hinwiesen. Die Bestimmungen waren mit Schwierigkeiten verknüpft, da die Basis in Lösung mit der Zeit sich polymerisierte, so daß die zweiten Bestimmungen im selben Lösungsmittel stets viel höhere Werte ergeben, als die ersten. Daran änderte die Variierung des Lösungsmittels nichts.

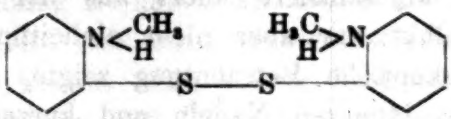
Die Analysen ergeben Werte, die einer Formel $C_{16}H_{18}O_2N_2S_2$ entsprechen. Diese Zusammensetzung hat die Verbindung



Es wäre also ein Disulfid, das durch Oxydation durch den Luftsauerstoff aus dem Ammoniumsalz des Formylmethylaminothiophenols



entstanden wäre. Dieses Thiophenol selbst ist natürlich bei der Oxydation mit Salpetersäure nicht entstanden, sondern wahrscheinlich bildet sich erst ein Benzothiazolderivat, das sehr unbeständig gegen Alkalien ist. Beim Neutralisieren mit Ammoniak wird es gespalten und durch den Luftsauerstoff zum Disulfid oxydiert. Das Iso-μ-methylbenzothiazol ist beständig gegen Alkalien, kann also das betreffende Benzothiazolderivat nicht sein. Nicht mit der Formel in Einklang zu bringen ist die Beständigkeit der Base $C_{16}H_{18}O_2N_2S_2$ gegen Jodwasserstoff. Verdünnte Säuren lösen die Basis beim Kochen und spalten Ameisensäure ab, jedoch nicht quantitativ. Natronlauge fällt aus diesen Lösungen ein zähes gelbes Öl, das auch bei langem Stehen nicht krystallisiert. Das so gut krystallisierende Disulfid des Methylaminothiophenols

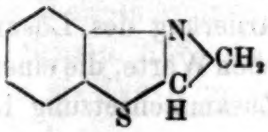


läßt sich nicht nachweisen.

Bemerkenswert ist noch das Perjodid, das neue die Base liefert. Ein Jodmethylat konnte nicht erhalten werden.

### Iso-μ-methylbenzothiazol.

Das Iso-μ-methylbenzothiazol, dem **Möhlau** die Formel




zuspricht, untersuchten wir besonders im Hinblick auf die merkwürdigen Resultate, die wir bei der unten beschriebenen Oxydation der Methensulfidsulfosäure erhielten.

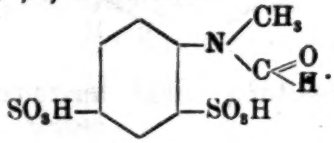
Beim Schmelzen mit Kali entstand Monomethylaminothiophenol und Ameisensäure. Konzentrierte Baryumhydroxydlösung lieferte dieselben Spaltprodukte, wenn auch nur bei langem Kochen. Die Möhlausche Formel ist mit diesem Verhalten ganz gut in Einklang zu bringen. Das Monomethylaminothiophenol reagiert jedoch nicht mit konzentrierter Ameisensäure, wie man vielleicht erwarten könnte; der Eintritt der Methylgruppe hat also die Fähigkeit des Aminophenols, Thiazolderivate zu bilden, aufgehoben.

Das Iso-μ-benzothiazol liefert ein Jodmethylat, das recht zersetzlich ist. Jodwasserstoff und Phosphor haben jedoch keine Einwirkung. Permanganat in sodaalkalischer Lösung wirkt nur sehr langsam ein, weil die Aufspaltung zu leicht oxydablen Produkten sehr langsam vonstatten geht.

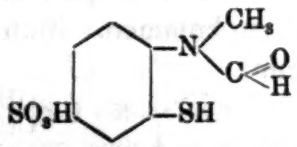
### Oxydation der Benzothiazolmethensulfidsulfosäure.

Ebenso wie das Benzothiazolmethensulfid ist auch seine Sulfosäure höchst unbeständig bei der Behandlung mit Salpetersäure. Es bilden sich nitrose Gase und es wird auch in diesem Falle genau ein Atom Schwefel aboxydiert, wie aus der Menge der gebildeten Schwefelsäure hervorgeht. Das Oxydationsprodukt krystallisiert sofort aus der sauren Lösung. Dieses Rohprodukt war aber nicht einheitlich. Es bestand, wie die mikroskopische Betrachtung zeigte, aus zwei Arten von Krystallen, längeren Nadeln und kurzen Prismen, die durch warmes Wasser getrennt werden konnten. Eine vollständige Trennung war unmöglich, da sich die eine Substanz leicht in die andere umwandelte. Die naheliegende Annahme,

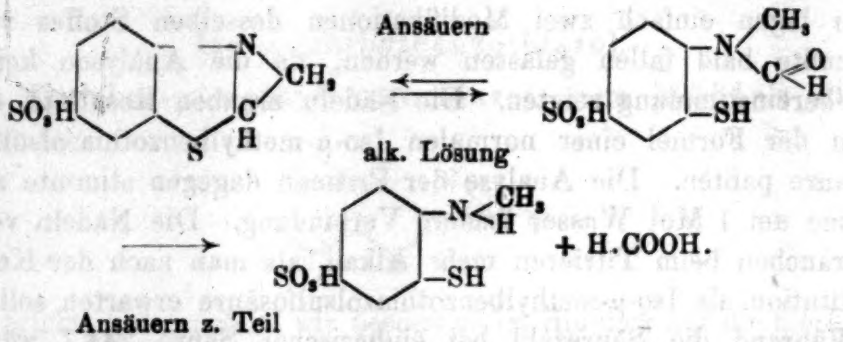
es lägen einfach zwei Modifikationen desselben Stoffes vor, mußte bald fallen gelassen werden, da die Analysen keine Übereinstimmung zeigten. Die Nadeln ergaben Resultate, die zu der Formel einer normalen Iso-μ-methylbenzothiazolsulfosäure paßten. Die Analyse der Prismen dagegen stimmte auf eine um 1 Mol Wasser ärmere Verbindung. Die Nadeln verbrauchen beim Titrieren mehr Alkali, als man nach der Konstitution als Iso-μ-methylbenzothiazolsulfosäure erwarten sollte. Während die Säurezahl bei einbasischer Säure 244,7 wäre, wurde eine Säurezahl von 432,8 gefunden; es wurde also etwa das 1,75 fache an Lauge verbraucht. In alkalischer Lösung reduziert die Säure Kaliumpermanganat, und zwar werden ziemlich genau 3 Atome Sauerstoff auf 1 Molekül Säure verbraucht. (In saurer Lösung wird Permanganat nicht reduziert, wie man ja auch nach der Darstellung erwarten mußte.) Das Reaktionsprodukt ließ sich nur in Form eines unreinen Silbersalzes fassen. Seine Analyse ließ auf die Formel einer Formylmethylanilindisulfosäure (1,2,4) schließen:




Die Entstehung einer Substanz dieser Formel ist aber nur dann möglich, wenn vor der Oxydation der Thiazolkern der Iso-μ-methylbenzolsulfosäure durch Wasseraufnahme gespalten ist, so daß in der alkalischen Lösung efne Formylmethylaminthiophenolsulfosäure

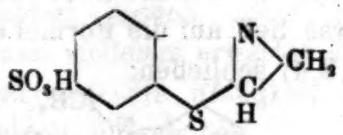



enthalten ist, also eine zweibasische Säure. Diese Reaktion ist aber unvollständig, 25 % der Säure sind nicht gespalten. Die Formylverbindung ist nur in alkalischer Lösung beständig, beim Ansäuern bildet sich durch Wasserabspaltung die Benzothiazolverbindung wieder. Ein kleiner Teil aber, etwa 3 %, wird in Ameisensäure und Methylaminothiophenolsulfosäure gespalten, wie durch Messen der entstandenen Ameisensäure festgestellt wurde. Folgende Formeln versinnbildlichen dies Verhalten:

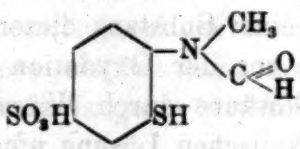



Die Säure völlig zu spalten, gelingt mit konzentriertem Barytwasser bei längerem Kochen und zwar erhält man Ameisensäure und dieselbe Methylaminothiophenolsulfosäure in guter Ausbeute, wie sie die Benzothiazolmethensulfidsulfosäure liefert.

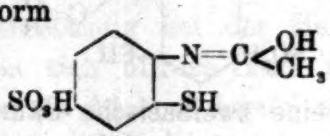
Schwieriger ist die Anhydridbildung zu erklären. In der Formel



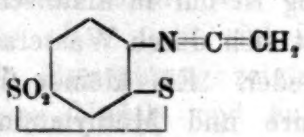
ist eine Wasserabspaltung nicht auszudenken, und bei der Formel



muß man 2 Moleküle Wasser abspalten, um auf die Bruttoformel des Anhydrids zu kommen. Man könnte vielleicht von einer tautomeren Form



ausgehen, um auf die Anhydridformel:



zu kommen. Diese Anhydrisierung wäre allerdings ohne Präzedenzfall.

## Experimentelles.

### Einwirkung von Schwefel auf Dimethylanilin.

1000 g Dimethylanilin wurden mit 1500 g Schwefel in einer Retorte am schwach aufsteigenden Luftkühler erhitzt, bis die Entwicklung von Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Merkaptanen aufhörte (12—18 Stunden). Die entweichenden Gase wurden verbrannt. Dann wurde die Retorte geneigt und der Inhalt bis zur beginnenden Zersetzung rasch abdestilliert. Das Destillat wurde bei etwa 40° mit dem gleichen Volum Salzsäure (1,2) und dem doppelten Volum Wasser versetzt. Unter Rühren wurde abgekühlt und die ausfallenden Krystalle von dem sauren Filtrat durch Filtrieren getrennt: Benzothiazolmethensulfid (roh). Aus dem Filtrat wurde mit Wasserdampf die Hauptmenge der stark riechenden Nebenprodukte übergetrieben und durch Oxydation mit Salpetersäure unschädlich gemacht. Dann wurde alkalisch weiter mit Wasserdampf destilliert, bis das Destillat klar ablief. Daraus wurde durch Ausäthern das rohe Benzothiazol isoliert. Im Kolben hinterblieb das rohe Anilidobenzothiazol als gelbbraune zusammengebackene Masse.

Das alkalische Filtrat vom Anilidobenzothiazol wurde mit Salzsäure angesäuert und nach einigem Stehen das abgeschiedene Merkaptobenzothiazol auf einem Filter gesammelt.

### Reinigung der rohen Produkte.

Das rohe Benzothiazolmethensulfid wurde in siedendem Alkohol gelöst, vom Ungelösten durch Filtrieren getrennt, mit Tierkohle gekocht und rasch abgekühlt. Schon nach einmaligem Umkrystallisieren war der Schmp. 88°—89°, wie von Möhlau beobachtet. Ausbeute ca. 100 g.

Das Ungelöste bestand aus tafelförmigen Krystallen, die sich nur aus Tetrachloräthan umkrystallisieren ließen und bei 265° schmolzen. Ihre Menge war zu gering (0,4 g), als daß eine Konstitutionsbestimmung hätte ausgeführt werden können. Die Analyse ergab:

0,1597 g gaben 0,01717 g $H_2O$, 0,3681 g $CO_2$ und 0,2489 g $BaSO_4$.
0,1069 g gaben 10,7 ccm N bei 21,5° und 756 mm.

Gef.: 5,02 % H; 62,8 % C; 24,40 % S; 11,54 % N.

Das Rohöl enthält neben Benzothiazol und unverändertem Dimethylanilin dessen Spaltungsprodukte Monomethylanilin und Anilin; es wurde in alkoholisch-salzsaurer Lösung bei 50° mit konzentrierter überschüssiger Ferricyankaliumlösung versetzt; dann wurde sofort filtriert und die Krystallmasse durch Digerieren mit warmem Alkohol von den Ferrocyaniden des Anilins, Mono- und Dimethylanilins, sowie mit warmem Wasser vom Chlorkalium befreit. Das hinterbleibende Ferrocyanid wurde mit Natronlauge zerlegt, das Benzothiazol mit Wasserdampf übergetrieben, in Äther aufgenommen und destilliert. Siedep. 227°—233°. Ausbeute ca. 150 g.

Das rohe Anilidobenzothiazol wurde in Alkohol gelöst, von geringen Mengen unlöslicher Substanz getrennt und dann mit Wasser ausgefällt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 50 prozent. Methylalkohol und Benzol schmolz die Substanz bei 157°—158°. Ausbeute 25 g.

0,3960 g gaben 0,9302 g $CO_2$ und 0,1564 g $H_2O$.
0,3419 g gaben 0,8599 g $CO_2$ und 0,1405 g $H_2O$.
0,2140 g gaben 23,6 ccm N bei 21° und 750 mm.
0,2197 g gaben 24,7 ccm N bei 21° und 749 mm.
0,2251 g gaben 0,2216 g $BaSO_4$.
0,2799 g gaben 0,2726 g $BaSO_4$.

| Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2S$: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| C | 68,96 | 68,75 | 68,59 % |
| H | 4,45 | 4,74 | 4,60 „ |
| N | 12,41 | 12,64 | 12,86 „ |
| S | 14,17 | 13,52 | 13,37 „ |

Die Eigenschaften stimmen mit den von A. W. v. Hofmann[1]) und von Jacobson[2]) angegebenen völlig überein. Schmp. des Pikrats 222° (wie Hofmann).

Analyse des Platinsalzes:

0,2510 g gaben 0,0530 g Pt.

| | Berechnet: | Gefunden |
|---|---|---|
| Pt | 22,6 | 21,12 %. |

Das rohe Merkaptobenzothiazol ließ sich aus verdünntem Alkohol, 50 prozent. Essigsäure und Ligroin gut umkrystallisieren und schmolz bei 179°, entsprechend den Angaben von A. W. v. Hofmann.[3]) Das Disulfid, in eisessigsaurer

[1]) Ber. 13, 11; 20, 1796. [2]) Ber. 24, 1410.
[3]) Ber. 20, 1789; dies. Journ. [2] 42, 447.

Lösung mit Kaliumbichromat dargestellt, schmolz bei 180°, analog den Angaben desselben Forschers.[1]) Eine Schwefelbestimmung des Merkaptans ergab:

0,1662 g gaben 0,4611 g $BaSO_4$.

| Berechnet für $C_7H_5NS_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| S | 38,35 | 38,10 %. |

## Die Sulfosäuren des Benzothiazols.

100 g Benzothiazol wurden mit 400 g rauchender Schwefelsäure von 25 % Anhydrid 4 Stunden lang im Wasserbade auf 100° erhitzt. Es trat eine geringe Entwicklung von schwefliger Säure ein. Nach dem Erkalten stellte das Reaktionsgemisch eine braune dickliche Masse dar, die nur noch schwach rauchte. Das auf 10° abgekühlte Sulfonierungsgemisch wurde auf 600 g Eis gegossen, die Krystallisation durch Impfen oder Reiben mit einem Glasstabe eingeleitet und dann die Lösung 12 Stunden lang im Eisschrank stehen gelassen. Nach dieser Zeit war die ganze Flüssigkeit von körnigen Krystallen durchsetzt, die auf gehärtetem Filter abgesaugt wurden: 6-Benzothiazolsulfosäure. Sie wurden mit wenig Wasser, dessen Menge gemessen wurde, gewaschen; die Waschwässer und so viel Wasser, daß die gesamte zugesetzte Menge 150 ccm betrug, wurden dann zum Filtrat gegeben und dieses 36 Stunden lang bei 0° aufbewahrt. Nach dieser Zeit waren geringe Mengen von Krystallen ausgefallen, die auf einem Filter gesammelt und gewaschen wurden: 3-Sulfosäure. Das Filtrat wurde mit 1 l Wasser verdünnt, mit heißer gesättigter Lösung von Baryumhydroxyd bis fast zur alkalischen Reaktion versetzt, dann durch Einleiten von Wasserdampf zum Sieden erhitzt und in der Siedehitze vollständig mit Kaliumcarbonat neutralisiert. Von dem massenhaft ausgeschiedenen Baryumsulfat wurde sofort heiß abfiltriert und der Rückstand mit viel kochendem Wasser ausgewaschen. Die Filtrate wurden stark eingeengt, bis eine auftretende, nicht sehr erhebliche Abscheidung von weißen Krystallnadeln sich nicht mehr vermehrte. Die Krystalle wurden von der heißen Mutterlauge getrennt und er-

[1]) Die von Jakobson und Frankenbacher (Ber. 24, 1403) angegebenen Schmelzpunkte, 174° für das Merkaptan, 186° für das Disulfid, konnten wir nicht bestätigen.

wiesen sich als ein Gemenge der Baryumsalze der 6-Säure und der 3-Säure. Sie wurden bei 105° getrocknet, in kochendem Wasser gelöst und mit der berechneten Menge n/1-Schwefelsäure zersetzt. Vom Baryumsulfat wurde abfiltriert, das Filtrat eingedampft und die Krystallisation zu der rohen 3-Sulfosäure gegeben.

Das von den Baryumsalzen ablaufende Filtrat gab beim Abkühlen eine Krystallisation von kleinen, schwach gelblich oder grünlich gefärbten Nadeln, die so eng verfilzt waren, daß die ganze Flüssigkeit erstarrte. Das noch feuchte, schwach gefärbte Salz wurde in Wasser gelöst und in der Siedehitze so viel 2n/1-Schwefelsäure zugegeben, bis ein weiterer Zusatz keine Trübung mehr erzeugte; dann wurde heiß abfiltriert, eingedampft und mit Tierkohle längere Zeit gekocht. Beim Abkühlen schied sich dann die 5-Sulfosäure in Krystallen aus.

Bei der Reindarstellung der Säure waren besondere Schwierigkeiten nur bei der zweiten Säure zu verzeichnen. Sie wurde über das schwerlösliche, gut krystallisierende Cadmiumsalz von der 3-Säure getrennt. Die 3-Säure und die 5-Säure wurden nur durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt. Ausbeuten:

| | |
|---|---|
| 3-Säure . . . . . | 45—50 g |
| 6-Säure . . . . . | 4,8 g |
| 5-Säure . . . . . | 20 g. |

Analysen:

6-Benzothiazolsulfosäure, flache Prismen.

1,5069 g (lufttrocken) verloren bei 105° 0,0689 g $H_2O$.

| Berechnet für $C_7H_5O_3NS_2 . {}^1/_2 H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 4,02 | 4,57 % . |

Bei 105° getrocknet:

0,2023 g gaben 0,2901 g $CO_2$ und 0,0527 g $H_2O$.
0,1653 g gaben 9,7 ccm N bei 21° und 764 mm.
0,2017 g gaben 0,4353 g $BaSO_4$.

| Berechnet für $C_7H_5O_3NS_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 39,03 | 39,11 % |
| H | 2,34 | 2,91 „ |
| N | 6,52 | 6,85 „ |
| S | 29,80 | 29,64 „ . |

0,2318 g verbrauchten 2,08 ccm n/2-NaOH.
Berechnet: 2,16 ccm n/2-NaOH.

Silbersalz:

0,2083 g verloren bei 105° 0,0064 g $H_2O$.
0,2083 g gaben 0,0677 g Ag.

| Ber. für $C_7H_4O_3NS_2Ag.\frac{1}{2}H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 2,72 | 3,07 % |
| Ag | 32,60 | 32,50 „ . |

3-Benzothiazolsulfosäure, stark lichtbrechende Prismen.

0,1971 g gaben 0,2831 g $CO_2$ und 0,0506 g $H_2O$.
0,1971 g gaben 11,4 ccm N bei 17° und 752 mm.
0,2030 g gaben 0,4253 g $BaSO_4$.

| Berechnet für $C_7H_5O_3NS_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 39,03 | 39,17 % |
| H | 2,34 | 2,87 „ |
| N | 6,52 | 6,74 „ |
| S | 29,80 | 28,77 „ . |

0,2481 g verbrauchten 2,34 ccm n/2-NaOH.

Berechnet: 2,30 ccm n/2-NaOH.

Baryumsalz:

0,1966 g gaben 0,0806 g $BaSO_4$.

| Berechnet für $(C_7H_4O_3NS_2)_2Ba$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Ba | 24,29 | 24,13 % . |

5-Benzothiazolsulfosäure, flache Prismen.

0,1957 g gaben 0,2865 g $CO_2$ und 0,418 g $H_2O$.
0,2044 g gaben 12,7 ccm N bei 21° und 757 mm.
0,2001 g gaben 0,4384 g $BaSO_4$.

| Berechnet für $C_7H_5O_3NS_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 39,03 | 39,92 % |
| H | 2,34 | 2,39 „ |
| N | 6,52 | 7,19 „ |
| S | 29,80 | 30,08 „ . |

0,2357 g verbrauchten 2,20 ccm n/2-NaOH.

Berechnet: 2,20 ccm n/2-NaOH.

Baryumsalz:

0,9711 g verloren bei 105° 0,0842 g $H_2O$.

| Ber. für $(C_7H_4O_3NS_2)_2Ba.3H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 8,72 | 8,67 % . |

0,3920 g (wasserfrei) gaben 0,1600 g $BaSO_4$.
0,2839 g (wasserfrei) gaben 0,1180 g $BaSO_4$.

| Berechnet für $(C_7H_4O_3NS_2)_2Ba$: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| Ba | 24,29 | 24,02 | 24,47 % . |

## Spaltung der Benothiazolsulfosäuren.

20 g Kaliumhydroxyd wurden auf dem Wasserbade in 200 ccm Alkohol von 99,5% gelöst. In die siedende Lösung wurden auf einmal 10 g fein zerriebenes benzothiazolsulfosaures Kalium gegeben und das Sieden 2 Stunden lang unterhalten. Nach dem Erkalten wurde filtriert und der Filterinhalt mit konzentrierter Salzsäure zersetzt. Die ausgeschiedenen Säuren wurden dann aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert.

Analysen:

1,2,3-Aminothiophenolsulfosäure, lange feine Nadeln.

1,0673 g verloren bei 105° 0,0869 g $H_2O$.
0,2555 g verloren bei 105° 0,0189 g $H_2O$.

| Berechnet für $C_6H_7O_3NS_2.H_2O$: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| $H_2O$ | 8,07 | 8,14 | 7,40 %. |

0,2296 g gaben 0,2919 g $CO_2$ und 0,0714 g $H_2O$.
0,2201 g gaben 0,2853 g $CO_2$ und 0,0706 g $H_2O$.
0,1424 g gaben 8,6 ccm N bei 20° und 750 mm.
0,2169 g gaben 13,0 ccm N bei 21° und 749 mm.
0,1723 g gaben 0,3851 g $BaSO_4$.
0,2022 g gaben 0,4566 g $BaSO_4$.

| Berechnet für $C_6H_7O_3NS_2$: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| C | 35,9 | 34,67 | 35,35 % |
| H | 3,44 | 3,48 | 3,59 „ |
| N | 6,84 | 6,86 | 6,94 „ |
| S | 31,24 | 30,69 | 31,01 „ . |

1,2,6-Aminothiophenolsulfosäure, kurze Prismen.

Der geringen Menge wegen wurde nur eine Schwefelbestimmung ausgeführt:

0,1406 g gaben 0,3367 g $BaSO_4$.

| Berechnet für $C_6H_7O_3NS_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| S | 31,24 | 30,90 %. |

1,2,4-Aminothiophenolsulfosäure, sehr kleine, schwer lösliche Nadeln.

0,1492 g gaben 0,1920 g $CO_2$ und 0,0475 g $H_2O$.
0,1501 g gaben 0,1937 g $CO_2$ und 0,0410 g $H_2O$.
0,1268 g gaben 8,0 ccm N bei 24° und 753 mm.
0,1511 g gaben 9,7 ccm N bei 24° und 753 mm.
0,1509 g gaben 0,3385 g $BaSO_4$.
0,1570 g gaben 0,3545 g $BaSO_4$.

| Berechnet für $C_6H_7O_3NS_2$: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| C | 35,09 | 35,10 | 35,19 % |
| H | 3,44 | 3,56 | 3,10 „ |
| N | 6,84 | 7,18 | 7,31 „ |
| S | 31,24 | 30,80 | 31,00 „ . |

## Reduktion der Aminothiophenolsulfosäuren.

Je 2 g Aminothiophenolsulfosäure wurden mit 4 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) und 0,8 g Phosphor 6 Stunden lang im Bombenrohr auf 110°—120° erhitzt. Nach dem Erkalten und Öffnen stellte der Rohrinhalt eine weiße Krystallmasse dar, die nur noch mit wenig Phosphor vermengt war. Gleichzeitig machte sich ein starker Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar; mit Bleipapier trat eine deutliche Reaktion ein. Der Rohrinhalt wurde mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und filtriert. Der Filterinhalt wurde mit wenig Wasser gewaschen und aus wenig Wasser umkrystallisiert.

Analysen:

1,3-Aminobenzolsulfosäure aus 1,2,3-Aminothiophenolsulfosäure.

0,1451 g gaben 0,2240 g $CO_2$ und 0,0479 g $H_2O$.
0,1820 g gaben 0,2777 g $CO_2$ und 0,0673 g $H_2O$.
0,1501 g gaben 0,2021 g $BaSO_4$.
0,1446 g gaben 0,1970 g $BaSO_4$.

| Berechnet für $C_6H_7O_3NS$: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| C | 41,58 | 42,10 | 41,61 % |
| H | 4,07 | 3,69 | 4,14 „ |
| S | 18,53 | 18,49 | 18,71 „ . |

100 ccm Lösung hielten bei 17° 2,05 g wasserfreie Säure.
100 ccm Lösung hielten bei 17° 2,39 g wasserfreie Säure.

Kreis[1]) fand bei 9° 1,96 g.

1,4-Aminobenzolsulfosäure aus 1,2,4-Aminothiophenolsulfosäure.

0,1530 g gaben 0,2093 g $BaSO_4$.

| Berechnet: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| S | 18,52 | 18,78 % . |

Mit Bromwasser fällt Tribromanilin, Schmp. 118°.

100 ccm hielten bei 8° 0,646 g Säure.
100 ccm hielten bei 8° 6,633 g Bleisalz.

Für Sulfanilsäure lauten die gleichen Werte: 0,592 g und 5,89 g.

[1]) Ann. Chem. 286, 379 (1895).

## Derivate und Abbau des Benzothiazolmethensulfids.

### 1. Jodalkylate der Base.

5 g Benzothiazolmethensulfid wurden mit 4 g Jodmethyl (oder 4 g Jodäthyl) auf dem Wasserbade erhitzt. Kurze Zeit nach der völligen Lösung erstarrte der ganze Kolbeninhalt. Er wurde aus Alkohol umkrystallisiert und mit Benzol ausgekocht. Schmp. des Jodmethylats 139°, des Jodäthylats 132°.

1. 0,1906 g gaben 0,1387 g AgJ.
   0,3096 g gaben 0,2254 g AgJ.

| Berechnet für $C_8H_7NS_2.CH_3J$: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| J | 39,28 | 39,33 | 39,35 %. |

2. 0,1990 g gaben 0,1374 g AgJ.
   0,1695 g gaben 0,1180 g AgJ.

| Berechnet für $C_8H_7NS_2.C_2H_5J$: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| J | 37,65 | 37,32 | 37,63 %. |

### 2. Spaltung des Benzothiazolmethensulfids.

10 g Benzothiazolmethensulfid wurden bei 200°—230° mit Kaliumhydroxyd verschmolzen. Nach Ablauf der heftigen Reaktion wurde die Schmelze in Wasser gelöst, schwach angesäuert und darauf sodaalkalisch gemacht. Das aufschwimmende Öl von Monomethylaminothiophenol wurde in Äther aufgenommen, mit Wasserstoffsuperoxyd zum Disulfid oxydiert und dieses aus Ligroin (Siedep. 70°) umkrystallisiert. Schmp. 68°. Analyse des Disulfids:

0,1813 g gaben 0,4088 g $CO_2$ und 0,0935 g $H_2O$.

| Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2S_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 60,80 | 60,74 % |
| H | 5,83 | 5,77 „ . |

### 3. Bestimmung des bleischwärzenden Schwefels.

10 g Bleiacetat wurden in 200 ccm n/1-Natronlauge gelöst und in die siedende Lösung 0,3741 g Benzothiazolmethensulfid gegeben. Die Lösung färbte sich rasch schwarz unter Abscheidung von Schwefelblei. Nach 8stündigem Kochen wurde von diesem abfiltriert, das Schwefelblei in Bleisulfat übergeführt und als solches gewogen.

Erhalten 0,6573 g $PbSO_4$.

Berechnet: 17,7 % Gefunden: 18,6 % S.

### 4. Oxydation des Benzothiazolmethensulfids mit Salpetersäure.

50 g Benzothiazolmenthensulfid wurden langsam unter Rühren bei 0°—10° in 100 ccm Salpetersäure und 50 ccm Wasser eingetragen. Gegen Ende der heftigen Reaktion schied sich eine dichte Salzmasse ab, die auf einem Filter gesammelt wurde. Der Filterinhalt wurde dann in wenig heißem Wasser gelöst und mit starkem Ammoniak versetzt. Das sich abscheidende Öl wurde von der wäßrigen Lösung getrennt und mit heißem Alkohol zum Krystallisieren gebracht. Nach Umkrystallisieren aus Benzol zeigten sie den Schmp. 202° des von Möhlau[1]) beschriebenen Iso-μ-methylbenzothiazols. Ausbeute: 15 g. Die wäßrige Lösung schied beim Stehen während mehrerer Wochen Krystalle ab, die aus sehr wenig Alkohol umkrystallisiert wurden. Die Eigenschaft dieser Verbindung $C_{16}H_{16}O_2N_2S_2$, sich aus heiß gesättigter Lösung nur sehr langsam abzuscheiden, gestattete eine leichte Trennung vom mitgerissenen Iso-μ-benzothiazol, da dieses beim Abkühlen sofort ausfiel, während die neue Base erst nach Impfen und Reiben auskrystallisierte. Schmp. 107°—108°, Tafeln in Form von Parallelogrammen. Ausbeute: 20 g. Leicht löslich in allen organischen Mitteln, außer in Äther, unlöslich in 20prozent. Salzsäure, in der sich das Iso-μ-benzothiazol sehr leicht löst, und in Alkalien.

0,1346 g gaben 0,2891 g $CO_2$ und 0,0628 g $H_2O$.
0,2584 g gaben 0,5509 g $CO_2$ und 0,1123 g $H_2O$.
0,2162 g gaben 16,0 ccm N bei 21° und 749 mm.
0,2141 g gaben 0,2746 g $BaSO_4$.
0,2095 g gaben 0,2681 g $BaSO_4$.
0,1231 g gaben 0,1776 g $BaSO_4$.

| Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2N_2S_2$: | | Gefunden: | | Mol.-Gew. |
|---|---|---|---|---|
| C | 57,78 | 58,58 | 58,14 % | ber. 332 |
| H | 4,85 | 5,22 | 4,86 „ | gef. 330 |
| N | 8,45 | 8,46 % | | gef. 334 |
| S | 19,29 | 17,63 | 17,57 19,81 % | |

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode.

1. Lösungsmittel Benzol, molekulare Erniedrigung 51.

| Lösungsmittel | Substanz | $\Delta$ | Mol.-Gew. |
|---|---|---|---|
| 7,7648 | 0,1376 | 0,280 | 330 |
| | 0,2533 | 0,490 | 370 |

[1]) Ber. 21, 65.

2. Lösungsmittel Naphtalin, molekulare Erniedrigung 69.

| Lösungsmittel | Substanz | $\Delta$ | Mol.-Gew. |
|---|---|---|---|
| 16,8250 | 0,0949 | 0,111 | 334 |
| | 0,1842 | 0,211 | 353 |

Beim Schmelzen mit Kali entstand Monomethylanilin (identifiziert nach Behrens[1]) mikrochemisch), Methylaminothiophenol (gab das Disulfid vom Schmp. 68°) und Ameisensäure (nachgewiesen mit Quecksilberoxyd).

Jodjodwasserstoff führt die Base in ein braungrünes Hyperjodid über, das ölig ausfällt, wenn man die Base mit dem Reagens erwärmt. Es krystallisiert aus Alkohol in konzentrischen Nadeln vom Schmp. 150°—151°.

Die Jodbestimmung wurde ausgeführt, indem die Substanz mit verdünnter Salpetersäure und Silbernitrat 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt wurde.[2]) Sie ergab:

0,1623 g gaben 0,1822 g AgJ.
0,1794 g gaben 0,2014 g AgJ.

| Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2N_2S_2J_4$: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| J | 60,61 | 60,56 | 60,68 %. |

Jodwasserstoff und Phosphor spalten aus der Basis keinen Schwefel als Schwefelwasserstoff ab; verdünnte Säuren lösen sie langsam beim Kochen, indem Ameisensäure frei wird.

### Sulfurierung des Benzothiazolmethensulfids.

50 g Benzothiazolmethensulfid wurden langsam und unter Kühlung in 500 g rauchende Schwefelsäure von 25 % Anhydrid eingetragen und das Gemisch 8 Stunden lang auf 120° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde auf 600 g Eis gegossen und die nach längerem Stehen abgeschiedenen Krystalle über Filz abfiltriert. Diese wurden dann in Wasser gelöst, die Lösung mit Tierkohle entfärbt und Chlorwasserstoff in der Wärme eingeleitet. Beim Abkühlen schieden sich die flachen Nadeln der Sulfosäure eng verfilzt ab. Schmp. 134°. Ausbeute 46 g.

0,2222 g gaben 0,2908 g $CO_2$ und 0,0435 g $H_2O$.
0,2187 g gaben 0,2856 g $CO_2$ und 0,0438 g $H_2O$.
0,2100 g gaben 9,9 ccm N bei 19° und 746 mm.
0,2191 g gaben 10,5 ccm N bei 19° und 750 mm.

---

[1]) Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse III. S. 6.
[2]) Skraup u. Schubert, Monatsh. 12, 680.

0,2570 g gaben 0,6960 g $BaSO_4$.
0,1918 g gaben 0,5160 g $BaSO_4$.

| Berechnet für $C_8H_7O_3NS_3$: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| C | 36,74 | 35,69 | 35,60 % |
| H | 2,69 | 2,19 | 2,24 „ |
| N | 5,37 | 5,41 | 5,53 „ |
| S | 36,81 | 37,18 | 36,94 „ . |

0,2900 g verbrauchten 2,12 ccm n/2-NaOH. Ber. 2,22 ccm.
0,3278 g verbrauchten 2,38 ccm n/2-NaOH. Ber. 2,50 ccm.

Die Benzothiazolmethensulfidsulfosäure bildet farblose Nadeln, unlöslich in organischen Mitteln, sehr leicht in Wasser.

Die Alkalisalze sind verhältnismäßig schwer löslich; sie krystallisieren in großen Tafeln aus Wasser. Das Baryumsalz löst sich sehr schwer, auch in heißem Wasser, und krystallisiert in feinen Schuppen.

Eine Baryumbestimmung ergab:

0,1744 g gaben 0,0599 g $BaSO_4$.

| Berechnet für $(C_8H_6O_3NS_3)_2$.Ba: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| Ba | 20,89 | 20,22 | 21,13 % . |

Das Silbersalz bildet weiße Nadeln, die sich aus heißem Wasser leicht umkrystallisieren lassen, beim Trocknen sich aber ein wenig färben.

0,2038 g gaben 0,0648 g Ag.

| Berechnet für $C_8H_6O_3NS_3$.Ag: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Ag | 29,32 | 31,80 % . |

Das Mercurisalz ist stark viskös (vgl. S. 191).

### Spaltung der Benzothiazolmethensulfidsulfosäure.

1. Bestimmung des bleischwärzenden Schwefels, vgl. S. 204.

0,8357 g Kaliumsalz gaben 1,0403 g $PbSO_4$.

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| S | 10,71 | 13,10 % . |

2. Darstellung der Methylaminothiophenolsulfosäure. 25 g Baryumsalz wurden mit 100 g $Ba(OH)_2 + 8H_2O$ und 300 g Wasser 6 Stunden lang gekocht. Nachher wurde vom ausgeschiedenen Baryumcarbonat heiß abfiltriert und das Filtrat rasch abgekühlt, wodurch die Hauptmenge des Baryts sich abschied. Das Filtrat vom Baryt wurde mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Überschuß versetzt, vom Baryum-

sulfat befreit und rasch eingedampft. Beim Abkühlen schieden sich lange Nadeln ab, die aus konzentrierter Salzsäure, dann aus sauerstoffreiem Wasser umkrystallisiert wurden.

Farblose Nadeln, in kaltem Wasser schwer löslich, zersetzen sich bei 237°.

0,3995 g gaben 0,5626 g $CO_2$ und 0,1469 g $H_2O$.
0,3949 g gaben 0,5628 g $CO_2$ und 0,1467 g $H_2O$.
0,2092 g gaben 11,4 ccm N bei 23° und 754 mm.
0,1890 g gaben 0,3498 g $BaSO_4$.
0,2856 g gaben 0,5919 g $BaSO_4$.

| Berechnet für $C_7H_9O_3NS_2$: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| C | 38,31 | 38,61 | 38,78 % |
| H | 4,14 | 4,11 | 4,15 „ |
| N | 6,40 | 6,25 | „ . |
| S | 29,25 | 28,46 | 28,41 „ |

0,3322 g verbrauchten 15,14 ccm n/5-$Ba(OH)_2$. Ber. 15,15 ccm.
0,2200 g verbrauchten 9,98 ccm n/5-$Ba(OH)_2$. Ber. 10,03 ccm.

Salze: Die Alkalisalze sind leicht löslich.
Baryumsalz: leicht löslich.
Kobalt: tiefgrüne Färbung, durch Einleiten von Sauerstoff entfärbt.
Nickel: rotbraune Färbung.
Quecksilbersalz: stark viskös.

### 3. Disulfid der Methylaminothiophenolsulfosäure.

Das Disulfid wurde dargestellt, indem eine wäßrige Lösung der Methylaminothiophenolsulfosäure 10—15 mal zur Trockne verdampft wurde. Es schieden sich kurze, gelbe Nadeln ab, die aus wenig Wasser umkrystallisiert wurden. Die Identität wurde, da die Elementaranalyse wegen des geringen Unterschiedes zwischen der Zusammensetzung des Thiophenols und des Disulfids nicht beweiskräftig gewesen wäre, durch eine Titration festgestellt.

0,1306 g verbrauchten 3,10 ccm n/5-$Ba(OH)_2$. Ber. 2,99 ccm.
0,2442 g verbrauchten 5,68 ccm n/5-$Ba(OH)_2$. Ber. 5,60 ccm.

Die Disulfidsulfosäure bildet ein sehr schwer lösliches Baryumsalz, das in kleinen Nadeln krystallisiert. Auch die Alkalisalze, das Aluminium- und Magnesiumsalz sind bedeutend schwerer löslich als die Salze der Thiophenolsulfosäure. Das Kobaltsalz zeigt keine so auffallende Färbung, wie das der Thiophenolsulfosäure.

### 4. Reduktion der Methylaminothiophenolsulfosäure.

6 g Methylaminothiophenolsulfosäure wurden mit 10 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) und 1 g Phosphor am Rückflußkühler gekocht, bis die anfangs sehr lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung mit Bleipapier nicht mehr nachzuweisen war (4 Stunden). Dann wurde vom überschüssigen Phosphor getrennt und das Filtrat mit Alkohol versetzt. Dabei schied sich ein Brei von flachen Tafeln ab, die durch Filtrieren von dem Alkohol getrennt und dann aus wenig Wasser umkrystallisiert wurden. p-Methylaminobenzolsulfosäure vom Zers.-Punkt 244°.

0,2713 g gaben 0,4366 g $CO_2$ und 0,1170 g $H_2O$.
0,1962 g gaben 0,3208 g $CO_2$ und 0,0843 g $H_2O$.
0,2001 g gaben 0,2415 g $BaSO_4$.

| Berechnet für $C_7H_9O_3NS$: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| C | 44,9 | 43,85 | 44,69 % |
| H | 4,8 | 4,86 | 4,70 „ |
| S | 17,1 | 16,57 | „ . |

Löslichkeitsbestimmung bei 13°:
100 ccm hielten 11,58 g Säure
100 ccm hielten 12,19 g Säure.

Beim Erwärmen mit wäßriger Chromsäurelösung färbt sich die Flüssigkeit dunkel; es tritt ein Geruch nach Chinon auf, das mit Äther ausgezogen werden konnte und mikrochemisch[1]) durch Überführung in die Chinhydrone mit Resorcin und mit $\beta$-Naphtol nachgewiesen wurde.

### Einwirkung von Salpetersäure auf Benzothiazolmethensulfidsulfosäure: Iso-μ-methylbenzothiazolsulfosäure.

20 g Benzothiazolmethensulfidsulfosäure wurden in einem hohen Becherglase in wenig Wasser gelöst und dann tropfenweise Salpetersäure (1,4) hinzugegeben. Beim Zusatz der ersten Tropfen erfolgte die Reaktion unter Entwicklung von Stickoxyden und Braunfärbung der Flüssigkeit, bisweilen von selbst, meist erst nach schwachem Erwärmen. Es wurde nun so lange Salpetersäure zugetropft, bis auf Zusatz eines weiteren Tropfens die Flüssigkeit nicht mehr aufbrauste. Die Färbung war zur

[1]) Behrens, Anleitung I, S. 51.

gleichen Zeit wasserhell geworden. Dann wurde abgekühlt und eventuell geimpft oder mit einem Glasstabe gerieben. Sofort erstarrte die ganze Masse zu einem festen Krystallbrei. Unter dem Mikroskop zeigten sich lange Nadeln, vermischt mit dicken, kurzen, stark lichtbrechenden Krystallen. Im Filtrat ließ sich Schwefelsäure nachweisen, die in zwei Fällen mit Chlorbaryum ausgefällt und gewogen wurde:

0,7166 g gaben 0,7083 g $BaSO_4$.
0,5462 g gaben 0,5337 g $BaSO_4$.

| | Berechnet: | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| S | 12,28 | 13,57 | 13,40 %. |

Die abfiltrierten Krystalle wurden aus viel Wasser von 50° umkrystallisiert, wobei nur Nadeln erhalten wurden.

0,1637 g gaben 0.2417 g $CO_2$, 0,0546 g $H_2O$ und 0,3304 g $BaSO_4$ (Dennstedt).
0,3321 g gaben 0,5072 g $CO_2$ und 0,1027 g $H_2O$.
0,1542 g gaben 0,2345 g $CO_2$ und 0,0468 g $H_2O$.
0,1789 g gaben 10,0 ccm N bei 17° und 748 mm.
0,1784 g gaben 9,9 ccm N bei 17° und 751 mm.
0,1163 g gaben 0,2314 g $BaSO_4$ (Bombenrohr).
0,1688 g gaben 0,3348 g $BaSO_4$ (Bombenrohr).

| Berechnet für $C_8H_7O_3NS_2$: | | Gefunden: | | |
|---|---|---|---|---|
| C | 41,88 | 40,27 | 41,65 | 41,47 % |
| H | 3,08 | 3,73 | 3,46 | 3,40 „ |
| N | 6,13 | 6,48 | 6,46 | „ |
| S | 27,97 | 27,71 | 27,32 | 27,23 „. |

Seltsamerweise titriert sich die Säure ganz abnorm.

0,7588 g verbrauchten 29,27 ccm n/5-$Ba(OH)_2$. Ber. 16,55 ccm.
0,7085 g verbrauchten 27,54 ccm n/5-$Ba(OH)_2$. Ber. 15,46 ccm.
0,4735 g verbrauchten 18,40 ccm n/5-$Ba(OH)_2$. Ber. 10,33 ccm.

Schon beim Titrieren wird die Säure zum Teil durch Wasseraufnahme in Formylmethylaminothiophenolsulfosäure verwandelt. Beim Ansäuern wird die Iso-μ-methylbenzothiazolsulfosäure größtenteils zurückgebildet, während sich ein geringer Teil der Formylverbindung unter Ameisensäurebildung zersetzt. Die Ameisensäure wurde bestimmt, indem 0,7588 g Säure, die zur Neutralisierung 29,27 ccm n/5-$Ba(OH)_2$ (statt 16,55 ccm) verbrauchten, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und 2 Stunden lang im Wasserdampfstrome destilliert wurden. Das Destillat verbrauchte 2,25 ccm n/5-$Ba(OH)_2$.

Die Alkalisalze sind leicht löslich und zersetzlich, da sie sich schnell in Ameisensäure und Methylaminothiophenolsulfosäure spalten. Deshalb geben sie auch mit Kobaltsalzen die tiefgrüne Färbung des Kobaltsalzes dieser Säure; nach dem Ausfällen dieses Kobaltsalzes oder nach Oxydation der Thiophenolsulfosäure mit Sauerstoff macht die grüne der roten Farbe des Kobaltsalzes der unveränderten Säure Platz.

Wurde die Iso-μ-methylbenzothiazolsulfosäure mit wenig Wasser auf 100° erwärmt, so wandelte sie sich in kurze, stark lichtbrechende Prismen um. Sie wurden rasch auf einem Filter gesammelt und mit warmem und dann mit kaltem Wasser, darauf mit Alkohol und Äther gewaschen. Sie lösen sich in viel heißem Wasser und fallen je nach den Konzentrations- und Temperaturbedingungen als Nadeln (Hydrat) oder Prismen (Anhydrid) aus (vgl. S. 196); in organischen Mitteln sind sie unlöslich. Die Analysen erwiesen, daß diese Verbindung ein Anhydrid der Iso-μ-methylthiazolsulfosäure ist.

0,1974 g gaben 0,3204 g $CO_2$, 0,0515 g $H_2O$ und 0,4241 g $BaSO_4$ (nach Dennstedt).
0,1429 g gaben 0,2372 g $CO_2$ und 0,0374 g $H_2O$ (nach Dennstedt).
0,2371 g gaben 0,3943 g $CO_2$ und 0,0682 g $H_2O$.
0,2385 g gaben 0,3957 g $CO_2$ und 0,0586 g $H_2O$.
0,1497 g gaben 8,6 ccm N bei 19° und 753 mm.
0,1414 g gaben 8,3 ccm N bei 19° und 751 mm.

| Berechnet für $C_8H_5O_2NS_2$: | | Gefunden: | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 45,45 | 44,27 | 45,27 | 45,36 | 45,25 % |
| H | 2,39 | 2,92 | 2,93 | 3,22 | 2,75 „ |
| N | 6,65 | | 6,65 | 6,78 % | |
| S | 30,36 | | 29,50 | „ | |

## Spaltung der Iso-μ-methylbenzothiazolsulfosäure mit Baryumhydroxyd.

20 g Säure wurden mit 100 g $Ba(OH)_2 + 8H_2O$ und 150 g Wasser 6 Stunden lang gekocht. Nach dem Abkühlen wurde vom ausgeschiedenen Baryumhydroxyd abgesaugt, das Filtrat mit Schwefelsäure vom Baryum befreit, und die schwach schwefelsaure Lösung rasch eingeengt. Es schieden sich dann beim Abkühlen lange Nadeln ab, die aus ausgekochtem Wasser umkrystallisiert wurden. Sie erwiesen sich durch den Zers.-Punkt 237°, durch die Salze und durch das Reduktionsprodukt mit Jodwasserstoff und Phosphor als identisch mit der aus dem Benzothiazolmethensulfid erhaltenen Säure. Ausbeute 6 g.

### Oxydation der Iso-μ-methylbenzothiazolsulfosäure mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung.

Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung wird durch die Iso-μ-methylbenzothiazolsulfosäure sofort in der Kälte reduziert. Dabei tritt eine Erwärmung auch der ziemlich schwachen Lösung um mehrere Grade auf. Dies Verhalten einer aus stark saurer Lösung durch Oxydation mit Salpetersäure erhaltenen Substanz ist sehr auffallend.

0,2272 g verbrauchten 9,35 ccm n/1-$KMnO_4$.
0,2435 g verbrauchten 10,08 ccm n/1-$KMnO_4$.
1,0298 g verbrauchten 47,19 ccm n/1-$KMnO_4$.

| | Berechnet für $C_8H_7O_3NS_2 + 3O$: | | | Gefunden: | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Sauerstoff | 0,0476 | 0,0509 | 0,2157 g | 0,0449 | 0,0484 | 0,2265 g. |
| Gefundene Atome Sauerstoff auf 1 Mol. Säure: | | | | 2,83 | 2,85, | 3,15. |

Um festzustellen, ob dieser Sauerstoff die Methylengruppe wegoxydiert, wurde folgendermaßen verfahren: 1,0298 g Iso-μ-methylbenzothiazolsulfosäure wurden genau neutralisiert und mit 25 ccm Natriumcarbonatlösnng versetzt, die 0,5152 g Natriumcarbonat enthielt. Dann wurde in einem 250 ccm-Meßkolben mit n/1-Permanganat in der Kälte titriert, bis bleibende Rötung der Flüssigkeit das Ende der Reaktion anzeigte. Es wurden 47,19 ccm n/1-$KMnO_4$ verbraucht. Durch gelindes Erwärmen wurde die Rötung zum Verschwinden gebracht, bis zur Marke aufgefüllt und nun nach Absitzenlassen des Mangansuperoxyds einmal 50 und einmal 100 ccm mit der Pipette herausgenommen und nach A. Classen durch Austreiben der Kohlensäure mit verdünnter Salzsäure und Wägen derselben der Gehalt an Kohlensäure bestimmt.

50 ccm Lösung lieferten 0,0506 g $CO_2$:
Gehalt an $CO_2$ vor der Oxydation: 0,0534 g $CO_2$.
100 ccm Lösung lieferten 0,1050 g $CO_2$:
Gehalt an $CO_2$ vor der Oxydation: 0,1068 g $CO_2$.

Es war also kein Kohlenstoffatom abgespalten worden.

Ebensowenig ließ sich Schwefelsäure oder schweflige Säure in der Lösung nachweisen. Um das Oxydationsprodukt selbst zu erhalten, wurde das Baryumsalz in verdünnt-wäßriger Lösung mit Baryumpermanganat in ganz geringem Überschusse versetzt. Nach einigem Stehen war auch diese Rötung verschwunden.

Von dem Manganschlamm wurde abfiltriert und das Filtrat zur Trockne verdampft. Es hinterblieb ein zäher, farbloser Sirup, der trotz langen Stehens nicht krystallisierte, auch nicht nach Zusatz von Alkohol oder anderen Lösungsmitteln. Wir lösten deshalb den Rückstand in Wasser und fällten das Baryum mit Schwefelsäure aus. Das Filtrat vom Baryumsulfat färbte sich beim Eindampfen langsam rot, bis schließlich eine dickliche, dunkelrote Masse entstand, aus der sich nach wochenlangem Stehen wenige lange, farblose Nadeln abschieden. Nun wurde mit Alkohol verdünnt, in dem die Nadeln nicht löslich waren, dann abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Die Nadeln reagierten stark sauer, lösten sich sehr leicht in Wasser und waren unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Da die ohnehin schon sehr geringe Menge durch Umkrystallisieren nicht zu reinigen war, mußte von einer Analyse und von weiteren Untersuchungen der Säure selbst abgesehen werden. Silbernitrat erzeugte in Lösungen des Natriumsalzes der Säure dunkelrote, schmierige Niederschläge, in Lösungen der Säure einen grauen, amorphen Niederschlag, den wir ebenfalls nicht weiter reinigen konnten. Er wurde nach dem Trocknen analysiert.

0,1336 g gaben 0,0976 g $CO_2$, 0,0253 g $H_2O$ und 0,0804 g AgCl.

| Berechnet für $C_9H_7ONS_2Ag_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 18,86 | 19,92 % |
| H | 1,39 | 2,12 „ |
| Ag | 42,39 | 45,30 „ . |

### Iso-μ-methylbenzothiazol und Kaliumhydroxyd.

2 g Iso-μ-methylbenzothiazol wurden ganz ebenso wie das Benzothiazolmethensulfid mit 10 g Kaliumhydroxyd geschmolzen. Der Reaktionverlauf war durchaus ähnlich, das Produkt wurde auf dieselbe Art und Weise isoliert und erwies sich als dasselbe Disulfid des Monomethylaminothiophenols vom Schmelzpunkt 68° und vom Erweichungspunkt 64°. Daneben entstand Ameisensäure. Eine kochende Lösung von 50 g $Ba(OH)_2 + 8H_2O$ in 100 g Wasser spaltete 5 g Base erst nach 96stündigem Kochen zu denselben Produkten.

## 2. Neue Derivate des o- und p-Toluthiazols;

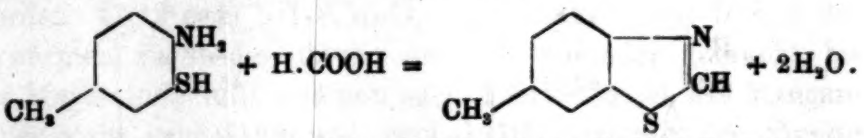
von

**Berthold Rassow** und **Edwin Reim†.**

Die in der vorhergehenden Arbeit von Rassow und Döhle beschriebenen Untersuchungen des Benzothiazols und seiner Derivate hatten zum Teil so überraschende Ergebnisse gehabt, daß es nötig erschien, durch die Prüfung des Verhaltens von im Benzolkern substituierten Derivaten des Benzothiazols unsere Kenntnisse auf diesem Gebiet zu erweitern und zugleich manche Zweifel zu klären.

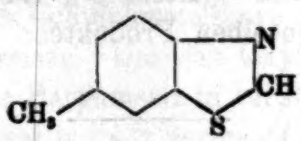
Wir unternahmen daher das Studium der Einwirkung von Schwefel auf die Dimethyltoluidine, um zu den Homologen des Benzothiazols, des Benzothiazolmethensulfids und des Iso-μ-methylbenzothiazols zu gelangen.

Von im Benzolkern substituierten Homologen des Benzothiazols war bisher nur das p-Toluthiazol dargestellt. Hess[1]) erhielt die Base durch Kondensation von 1-Amido-2-thio-4-kresol mit Ameisensäure:



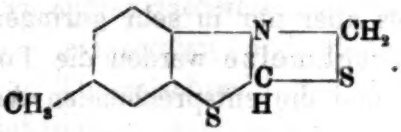

Das von uns gewonnene Produkt der Einwirkung von Schwefel auf Dimethyl-o-toluidin erwies sich als o-Toluthiazol.

Die Einwirkung von Schwefel auf p-Dimethyltoluidin verläuft ganz so wie beim Dimethylanilin. Die Reaktionsprodukte bestehen in der Hauptsache aus Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, p-Toluidin und nur zum kleineren Teil aus den gesuchten Homologen des Benzothiazols und des Benzothiazolmethensulfids, dem p-Toluthiazol:

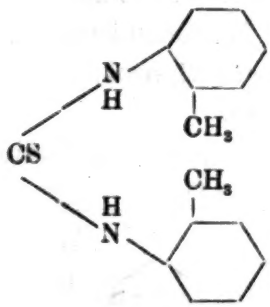



[1]) Ber. 14, 492 (1881).

und dem p-Toluthiazolmethensulfid:



Das Dimethyl-o-toluidin reagiert aber mit Schwefel in mancher Beziehung anders. Es zeigte sich, daß das zum Stickstoff orthoständige Methyl in dieser Base den Eintritt des Schwefels in den Benzolring beträchtlich erschwert. Unter den organischen Reaktionsprodukten findet sich o-Toluidin in verhältnismäßig großer Ausbeute, o-Toluthiazol in sehr geringer Menge (höchstens 3% des Dimethyltoluidins) und o-Toluthiazolmethensulfid konnte überhaupt nicht nachgewiesen werden. Statt dessen ließ sich eine kleine Menge s-Di-o-tolylsulfoharnstoff:



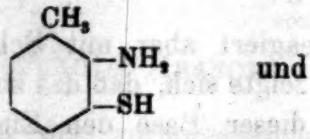
aus dem Reaktionsgemisch isolieren. Bedenkt man, daß bei der Schwefelung dimethylierter Arylamine neben der Thiazolbildung stets ein Ersatz der beiden Methylgruppen durch Wasserstoff stattfindet und Schwefelkohlenstoff gebildet wird, so sind die Bedingungen für die Entstehung des Harnstoffs[1]) gegeben.

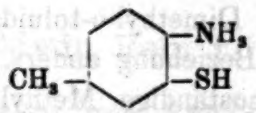
Der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit des o- und des p-Dimethyltoluidins stimmt gut zu den Ergebnissen der Untersuchungen Friedländers[2]) und Reuters[3]), die die geringe Reaktionsfähigkeit des o-Dimethyltoluidins dartun. Sterische Hinderung durch die orthoständige Methylgruppe zeigte sich ferner, als wir von o- und von p-Toluthiazol unter gleichen Bedingungen die Jodmethylate darstellten. Dabei entstand das

[1]) Ber. 12, 1854 (1879); 33, 2727 (1900).
[2]) Wien. Mon. 19, 628 (1898).
[3]) Dies. Journ. [2] 85, 489 (1912).

Jodmethylat des p-Toluthiazols in theoretischer Ausbeute, das des o-Toluthiazols aber nur in sehr geringer.

Bei der Kalischmelze werden die Toluthiazole leicht in Ameisensäure und die entsprechenden Aminothiophenole

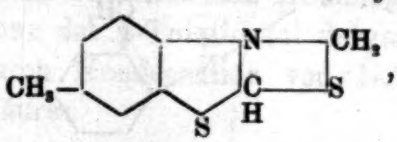


und



gespalten. Diese wurden in Form ihrer gut krystallisierenden Disulfide isoliert. Das Di-5-methyl-6-aminophenyldisulfid war bisher nicht beschrieben; die p-Verbindung zeigte die von Jacobson und Ney[1]) beschriebenen Eigenschaften.

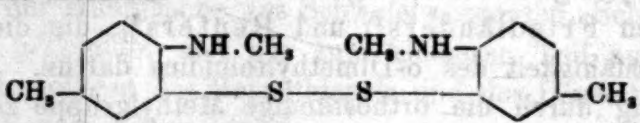
Die Sulfonierung der beiden Toluthiazole erfolgt so leicht, daß ein Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit nicht nachgewiesen werden konnte; man erhält schon nach wenigen Minuten die Monosulfosäuren, von denen sich aber im Gegensatz zum Benzothiazol nur je eine als Reaktionsprodukt nachweisen ließ.

Das p-Toluthiazolmethensulfid, $C_9H_9ONS$,



,

ist gerade wie die entsprechende Benzolverbindung eine so schwache Base, daß es nicht gelang, Salze in festem Zustand darzustellen. Sogar das Jodmethylat ist, im Unterschied zu dem Benzolderivat, leicht zersetzlich. Es wird aber wie dieses durch Kochen mit Baryumhydroxyd langsam, in der Kalischmelze sehr glatt gespalten in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Methylaminothiokresol. Dieses ließ sich in Form eines Disulfids




isolieren.

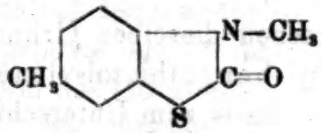
p-Toluthiazolmethensulfid reagiert im Gegensatz zu der Benzolverbindung sehr leicht mit rauchender Schwefelsäure. Die entstehende Monosulfosäure läßt sich aber nur schwierig

[1]) Ber. 22, 908.

und unter großen Substanzverlusten rein darstellen. Die Sulfogruppe ist, wie wir später nachweisen werden, in Nachbarschaft zur Methylgruppe eingetreten und steht wahrscheinlich in Orthostellung zum Thiazolschwefel.

Bei der Behandlung von p-Toluthiazolmethensulfid mit Bromwasser wird ein Atom Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert und es entsteht unter Sauerstoffaufnahme eine Base $C_9H_9ONS$. Diese unterscheidet sich also von dem Ausgangsmaterial dadurch, daß ein Atom Schwefel durch Sauerstoff ersetzt ist; sie vermag noch Brom zu einem unbeständigen, ziegelroten Perbromid zu addieren.

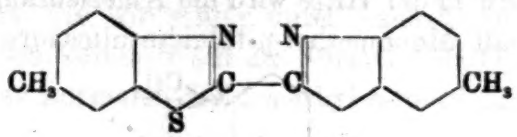
Die Konstitution dieser Basis aufzuklären, ist uns nicht gelungen. Jodwasserstoff greift sie nicht an; die Thiazolgruppe ist also noch vorhanden. Ein Körper von der Konstitution:



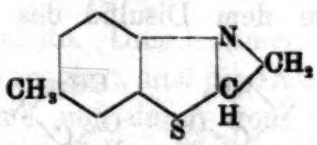
scheint nicht entstanden zu sein. Denn die Carbonylgruppe ließ sich nicht nachweisen; die Kalischmelze ergab keine faßbaren Produkte.

### Iso-μ-methyl-p-toluthiazol.

Durch Oxydation des Methensulfids mit Salpetersäure entsteht, außer einer sehr geringen Menge Di-p-toluthiazol,

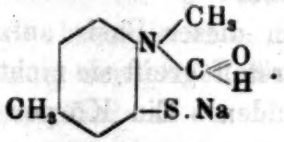


das Parahomologe des Iso-μ-methylbenzothiazols in Form des sauren Sulfats. In Anlehnung an Möhlaus Formel für das entsprechende Benzolderivat wurde die Formel

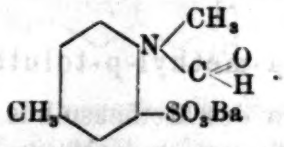


aufgestellt. Die Isolierung der freien Basis gestaltete sich sehr schwierig, da sie sehr leicht oxydierbar und schwer zum Krystallisieren zu bringen ist. Es gelang nicht, die für eine

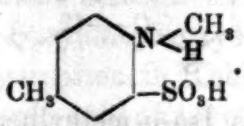
Analyse nötige Menge reiner Substanz darzustellen. Bei der Titration des sauren Sulfats oder des Chlorhydrats, die beide gut krystallisierende, beständige Salze sind, wurde mit Phenolphtalein als Indikator ein Äquivalent Alkali mehr verbraucht, als der Theorie entspricht. Daraus geht hervor, daß in der Base ein durch Metall ersetzbares Wasserstoffatom vorhanden ist. In der Tat gelang es, ein Natriumsalz von der Formel $C_9H_8NSNa + 2H_2O$ darzustellen, dessen Krystallwasser jedoch nur zum Teil ohne Zersetzung des Salzes auszutreiben war. Wir betrachten dieses Salz als Formylmethylaminothiokresol-Natrium,



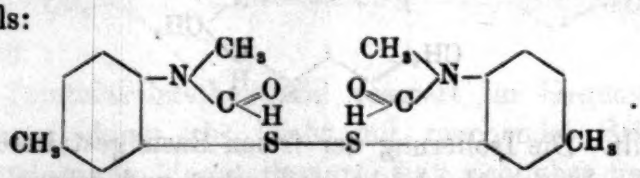
Für die Formel sprechen dieselben Gründe, wie für die der Salze der Iso-μ-methyl-benzothiazolsulfosäure (vgl. S. 195). In der Tat läßt sich die Basis zum Unterschied ihres Homologen aus der Benzolreihe in alkalischer Lösung mit Permanganat glatt oxydieren. Das Oxydationsprodukt konnte in Form seines Baryumsalzes isoliert und analysiert werden:



Beim Ansäuern in der Hitze wird die Ameisensäure abgespalten und man erhält Monomethyl-p-toluidinsulfosäure (1,4,2):



Die Lösungen des Natriumsalzes des Formylmethylaminothiokresols oxydieren sich an der Luft unter Abscheidung weißer Krystalle zu dem Disulfid des Formylmethylaminothiokresols:



Natriumamalgam führt das Disulfid wieder in die Thiokresolverbindung zurück. Jodwasserstoff dagegen reduziert in

der Siedehitze zu Schwefelwasserstoff und Formylmethyltoluidin. Auch hier bestätigt sich, was schon in der vorhergehenden Arbeit erwähnt wurde, die leichte Spaltbarkeit des Thiazolringes durch Alkalien, wenn das zum Stickstoff paraständige Wasserstoffatom besetzt ist.

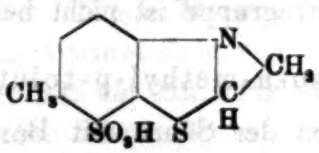
Das Silbersalz der Formylform ließ sich mit Jodmethyl umsetzen; der entstandene Äther ist jedoch so leicht zersetzlich, daß er nicht analysenrein dargestellt werden konnte. Immerhin ergaben die Analysen, auch der unreinen Substanz, annähernde Werte für einen Thioäther.

### Iso-μ-methyl-p-toluthiazolsulfosäure.

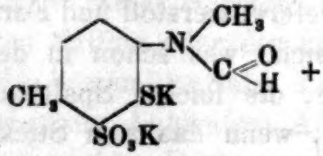
Oxydiert man die p-Toluthiazolmethensulfidsulfosäure mit Salpetersäure, so entsteht Iso-μ-methyl-p-toluthiazolsulfosäure. In weit besserer Ausbeute erhält man sie, wenn man das Methensulfid zum Sulfat des Iso-μ-methyl-p-toluthiazols oxydiert und dieses sulfoniert. Sie entsteht auch bei der Sulfonierung des Natriumsalzes der Säureform des Iso-μ-methyl-p-toluthiazols.

Die Iso-μ-methyl-p-toluthiazolsulfosäure löst sich in Säuren und Alkalien, reagiert aber gegen Lackmus und Methylorange neutral und läßt sich im Gegensatz zu der zweibasischen Iso-μ-methylbenzothiazolsulfosäure überhaupt nicht titrieren. Die Sulfogruppe ist der paraständigen Methylgruppe im Benzolkern benachbart, wie wir weiter unten nachweisen werden.

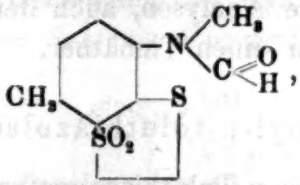
Die Analysen stimmen auf die Formel $C_9H_9O_3NS_2$, so daß die Formel einer normalen Iso-μ-methyl-p-toluthiazolsulfosäure:




angenommen werden sollte. Damit stimmt aber nicht die Tatsache, daß sie neutral reagiert, und die Zusammensetzung ihres leicht zersetzlichen und nur durch konz. Kali darstellbaren Kaliumsalzes: $C_9H_7O_3NS_2K_2 + 2H_2O$; das Krystallwasser war bei 160° noch nicht auszutreiben und bei höherer Temperatur zersetzte sich das Salz. Es hat also höchstwahrscheinlich die Formel:

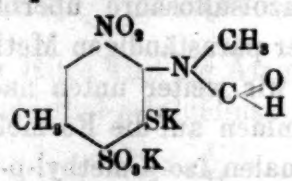


Wasser zersetzt das Salz in seine Bestandteile, Kalilauge und Säure. Die neutrale Reaktion der Säure kommt nun höchstwahrscheinlich durch eine Anhydrisierung derart zustande, daß sie eine Verbindung von folgender Formel ist:



eine Formel, die noch wahrscheinlicher wird durch die unten beschriebene Entdeckung, daß die Sulfosäuregruppe der Methylgruppe benachbart ist. Der Grund, weshalb die Säure nicht noch ein zweites Molekül Wasser abspaltet, wie die Sulfosäure der Benzothiazolreihe, ist mit dieser Formel nicht aufgeklärt.

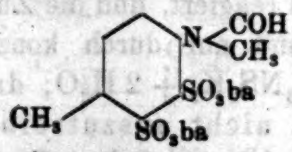
Die Einführung einer zweiten negativen Gruppe in das Molekül ließ die Säurenatur der Verbindung nicht stärker hervortreten. Durch Nitrierung erhielten wir eine Nitroverbindung $C_9H_8O_3NS_2.NO_2$, deren tiefrotes Kaliumsalz von der Formel $C_9H_8O_6N_2S_2K_2$ auch erst durch konz. Kali entstand:



Die Stellung der Nitrogruppe ist nicht bestimmt.

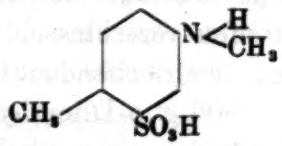
### Oxydation der Iso-$\mu$-methyl-p-toluthiazolsulfosäure.

Durch Oxydation der Säure mit Baryumpermanganat in alkalischer Flüssigkeit erhält man das Baryumsalz einer Formylmethyl-p-toluidindisulfosäure (1,4,2,3):

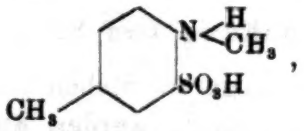


Die freie Säure ist nicht beständig, sondern spaltet bei der Behandlung mit Wasserdampf außer der Formylgruppe eine

Sulfogruppe ab. Die dabei entstehende Monomethyl-p-toluidinsulfosäure (1,4,3):



ist mit der durch Oxydation des Baryumsalzes der Säureform des Iso-μ-methyl-p-toluthiazols gewonnenen Sulfosäure



deren Sulfogruppe zweifellos in Orthostellung zum Stickstoff steht, nicht identisch. Demnach ist in der Formylmethyl-p-toluidindisulfosäure (1, 4, 2, 3) durch Wasserdampf die zum Stickstoff orthoständige Sulfogruppe abgespalten worden und die nicht abgespaltene Sulfogruppe der Monomethyl-p-toluidinsulfosäure (1, 4, 3) steht in Orthostellung zur Methylgruppe. Somit ist in der Iso-μ-methyl-p-toluthiazolsulfosäure und in der p-Toluthiazolmethensulfidsulfosäure die Sulfogruppe der Methylgruppe benachbart.

---

## Experimenteller Teil.

### 1. Einwirkung von Schwefel auf Dimethyl-o-toluidin.

In zwei gewogene Jenaer 1 Liter-Retorten werden je 800 g Dimethyl-o-toluidin[1]) und 960 g Schwefel eingefüllt und zum ruhigen Sieden erhitzt. Die in Mengen entweichenden stinkenden Gase werden zur Verbrennung von unten in einen Bunsenbrenner geleitet, der mit der Mündung des Retortenhalses verbunden ist. Nach etwa 24stündigem Erhitzen wird die bisher durch verbrennende Schwefelverbindungen blau erscheinende Bunsenflamme leuchtend, ein Zeichen, daß die Reaktion beendet ist.

---

[1]) Das Dimethyl-o-toluidin wurde uns in liebenswürdiger Weise von der Badischen Anilin- und Sodafabrik zur Verfügung gestellt, wofür wir der Firma auch an dieser Stelle danken. Das technische Produkt wurde mit Pottasche getrocknet und einmal destilliert.

Durch ein 1,20 m langes Luftkühlrohr wird der Retorteninhalt in eine gewogene Vorlage destilliert. Diese ist mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, durch den ein Glasrohr die entweichenden übelriechenden Gase einem Bunsenbrenner zuführt. Aus 1600 g o-Dimethyltoluidin und 1920 g Schwefel gewannen wir 960 g eines übelriechenden Destillats und 440 g Harz, das beim Erkalten zu einem spröden Asphalt erstarrte.

### Untersuchung von 860 g Rohöl.

Da das Öl nach längerem Stehen in einer Kältemischung keinen festen Stoff abschied, wurden 860 g Rohöl in einem 10 Liter-Standgefäß mit etwa der doppelten Menge konzentrierter Salzsäure versetzt. Bis auf eine kleine Menge fein verteilter Öltröpfchen ging alles in Lösung. Unter Nichtbeachtung der öligen Suspension versetzten wir die salzsaure Lösung mit etwa 10 l Wasser. Nach eintägigem Stehen wird die klare Flüssigkeit von dem am Boden liegenden zähen Öl abgehebert, das Öl mit verdünnter Salzsäure gewaschen und mit Äther ausgeschüttelt. Die stinkende saure Flüssigkeit, die die Basen enthält, deren Chlorhydrate durch Wasser nicht hydrolysiert wurden, scheidet auf Zusatz von konzentrierter Natronlauge ein übelriechendes Öl ab. Nach Ablassen der wäßrigen Flüssigkeit wird das Öl gewaschen, mit Pottasche getrocknet und destilliert. Die Hauptfraktion siedet bei 202° bis 205°, die mittlere bei 205°—220°, der Rest von 220° ab. Die Destillate (470 g) riechen nach o-Toluidin.

### Nachweis von o-Toluidin in der Hauptfraktion.

Die Hauptfraktion wird mit verdünnter Salpetersäure geschüttelt. Der Krystallbrei wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Aus dem Nitrat wird die freie Base durch Wasserdampfdestillation aus alkalischer Flüssigkeit und Ausschütteln gewonnen. Die quantitative Diazotierung der Amidogruppe des o-Toluidins ergab:

0,5736 g verbrauchten 41,80 ccm $NaNO_2$.

| Berechnet für $C_7H_7.NH_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $NH_2$ | 14,9 | 14,6 % . |

Eine weitere Probe wird durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff und Wasserstoffsuperoxyd in s-Di-o-tolylsulfoharnstoff[1]) übergeführt, der nach wiederholtem Umkrystallisieren den richtigen Schmp. 165° zeigte.

Die ätherische Lösung des zähen Öles wird mit Pottasche getrocknet, der Äther aus einem großen Kolben abdestilliert und das Öl mit Wasserdampf übergetrieben. Es geht sehr langsam ein zu Tränen reizendes, übelriechendes Öl über. Nach langem Stehen in der Kälte klärt sich das trübe Destillat. Das am Boden liegende Öl wird im Scheidetrichter vom Wasser getrennt, in Äther gelöst und mit Pottasche getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wird das Öl mit Petroläther versetzt und durch Kratzen die Abscheidung weißer Krystalle eingeleitet. Von den über Nacht ausgeschiedenen Krystallen, s-Di-o-tolylsulfoharnstoff, wird abfiltriert; sie werden mit Petroläther, Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 4 g.

Das von dem Harnstoff befreite Öl siedet zwischen 140° bis 270° und wird zur weiteren Reinigung in dem gleichen Volumen absoluten Alkohols gelöst. Unter Kühlung eingeleiteter Chlorwasserstoff fällt einen rötlichen Brei von langen Nadeln. Er wird abgesaugt, mit wenig gekühltem Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute 30 g rosa gefärbtes, geruchloses o-Toluthiazolchlorhydrat = 24 g o-Toluthiazol.

Das rotbraune, alkoholisch-salzsaure Filtrat des o-Toluthiazolchlorhydrats gibt mit Äther noch etwas rötlich gefärbtes Salz. Das Filtrat hinterläßt nach dem Verdunsten des Alkohols eine kleine Menge rotes, übelriechendes Öl, das mit Wasserdampf überdestilliert wird. Das übergehende, eigenartig riechende Öl erstarrt in dem wäßrigen Destillat beim Stehen und ist mit dem früher abgeschiedenen Harnstoff identisch.

Aus dem Chlorhydrat gewinnt man die freie Base, o-Toluthiazol, durch Wasserdampfdestillation aus alkalischer Flüssigkeit als ein farbloses schweres chinolinartig riechendes Öl, das bei 252°—253° (unkorr.) siedet.

---

[1]) Ber. 33, 2727 (1900).

0,2250 g gaben 0,5323 g $CO_2$ und 0,0961 g $H_2O$.
0,1935 g gaben 15,2 ccm N bei 13° und 764 mm.
0,1218 g gaben 0,1929 g $BaSO_4$.

| Berechnet für $C_8H_7NS$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 64,39 | 64,52 % |
| H | 4,73 | 4,78 „ |
| N | 9,40 | 9,42 „ |
| S | 21,51 | 21,76 „ . |

## Eigenschaften des o-Toluthiazols.

o-Toluthiazol ist eine in verdünnten (2/n) Säuren lösliche schwache tertiäre Base, deren Salze schon an feuchter Luft hydrolysiert werden. Schwerlösliche Verbindungen:

Chlorhydrat: lange Nadeln, aus Alkohol unter teilweiser Abspaltung von Chlorwasserstoff umkrystallisierbar, in Äther schwerlöslich.

Pikrat: rhombische Blättchen.

Chloroplatinat: gelbe lange Nadeln.

Chloroaurat: Nadeln.

Ferrocyanat: aus Alkohol hellgrüne rechteckige Blättchen, in Äther unlöslich, ohne Schmelzpunkt.

Zinnchlorürdoppelsalz: rhombische Prismen.

Quecksilberchloriddoppelsalz: sechseckige Blättchen, in Alkohol und Äther ziemlich löslich.

Jodmethylat: aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. ca. 201°—203°. Bildet sich zum Unterschied von p-Toluthiazol unter gleichen Bedingungen nur in sehr kleiner Menge (s. S. 215).

## Kalischmelze des o-Toluthiazols (D.).

In einem Jenenser Reagenzglas werden 10 g Kaliumhydroxyd mit einigen Tropfen Wasser aufgeschmolzen und langsam 2 g o-Toluthiazol zugegeben. Es entsteht eine heftige Reaktion; nach dem Erkalten läßt sich das Aminothiokresolkalium leicht von dem Überschuß des Kaliumhydroxyds trennen, in dem Ameisensäure nachgewiesen werden kann. Die wäßrige Lösung des Aminothiokresolkaliums gibt beim Versetzen mit Wasserstoffsuperoxyd direkt das Disulfid, das aus Alkohol von 60% in langen, schwach gelbgrün gefärbten Nadeln krystallisiert. Schmelzp. 68°.

## Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf o-Toluthiazol bei 100°.

Die freie Base oder ihr Chlorhydrat wird unter Schütteln langsam in die achtfache Menge rauchender Schwefelsäure

(ca. 25% Anhydrid) eingetragen und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine mit Natronlauge erwärmte Probe nicht mehr nach der Base riecht. Nach Abkühlen wird auf Eis (für 1 Teil rauchende Schwefelsäure 1 Teil Eis) gegossen und der Krystallbrei nach längerem Stehen abgesaugt. Die Sulfosäure wird einmal aus Wasser umkrystallisiert, mit wenig kaltem 96 prozent. Alkohol und Äther gewaschen und bei 50° getrocknet. Zur Untersuchung auf Isomere wurde die Mutterlauge mit überschüssigem Baryumcarbonat erwärmt, heiß filtriert, das Baryumsulfat gewaschen und das Filtrat eingeengt. Eine geringe Menge Baryumsalz schied sich aus; es hat die gleiche Krystallform wie das aus der ersten Fraktion der Säure dargestellte. Durch Schwefelsäure wurde aus dem Baryumsalz die freie Säure gewonnen, die sich in nichts von der Hauptmenge unterscheidet. Die Ausbeute war fast quantitativ.

Titration der o-Toluthiazolsulfosäure.

0,1791 g verbrauchten 7,24 ccm n/10-NaOH.

$C_8H_7O_3NS_2 + H_2O$. Berechnet 7,15 ccm n/10-NaOH.

0,2389 (0,1886) g verbrauchten 10,50 (8,20) ccm n/10-NaOH.

$C_8H_7O_3NS_2$. Berechnet 10,42 (8,23) ccm n/10-NaOH.

## Eigenschaften der Säure.

Die o-Toluthiazolsulfosäure ist eine starke einbasische Säure, die aus heißer wäßriger Lösung in prismatischen Nadeln mit 1 Mol. Wasser krystallisiert, das sie bei 105° verliert. Die meisten Salze sind in Wasser leicht löslich; schwer löslich ist das Silbersalz (lange Nadeln) und das Baryumsalz (sechseckige Blättchen). Beim Erhitzen verkohlt sie.

## s-Di-o-tolyl-Sulfoharnstoff.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol schmilzt die Substanz konstant bei 165°.

0,0821 g gaben 0,2112 g $CO_2$ und 0,0453 g $H_2O$.

0,0919 g gaben 9,0 ccm N bei 23° und 745 mm.

0,1283 g gaben 12,5 ccm N bei 23° und 746 mm.

0,2096 g gaben 0,1916 g $BaSO_4$.

0,2633 g gaben 0,2403 g $BaSO_4$.

| Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2S$: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| C | 70,26 | 70,16 % | |
| H | 6,30 | 6,17 „ | |
| N | 10,94 | 11,07 | 11,03 % |
| S | 12,52 | 12,56 | 12,54 „ . |

Der s-Di-o-tolyl-Sulfoharnstoff zeigte sämtliche in der Literatur angegebene Eigenschaften. Zur Ergänzung sei noch angeführt, daß er mit Wasserdampf flüchtig ist. Beim Erhitzen schmilzt und verdampft er und kondensiert sich in Nadeln. Der Dampf riecht fenchelartig.

## 2. Einwirkung von Schwefel auf Dimethyl-p-toluidin.

Dimethyl-p-toluidin[1]) wird mit Schwefel in der gleichen Weise und in gleichem Mengenverhältnis wie Dimethyl-o-toluidin erhitzt. Die Ausbeute an Rohöl ist ungefähr die gleiche. Sie ändert sich, wie es scheint, etwas mit der Stärke des Erhitzens. Beim Stehen in der Kälte scheiden sich aus dem Rohöl Krystalle ab. Da die Ausscheidung unvollständig und das Absaugen des dicklichen stinkenden Öles sehr unangenehm ist, wird das Rohöl im Freien allmählich unter Rühren und Kühlen mit etwa dem doppelten Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Flüssigkeit erwärmt sich, scheidet einen gelben Brei ab und läßt merkaptanartig riechende Gase entweichen. Nach eintägigem Stehen wird der gelbe Brei durch eine große Nutsche mit Hartfilter abgesaugt und mit konzentrierter Salzsäure nachgewaschen.

Der gelbe klebrige Niederschlag wird mehrmals nacheinander mit konzentrierter Salzsäure, verdünnter heißer Salzsäure, mit verdünntem und 96 prozent. Alkohol verrieben und ausgewaschen, dann aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 190 g Toluthiazolmethensulfid vom Schmp. 132°. Durch Umkrystallisieren unter Verwendung von Tierkohle erhält man schließlich ein farbloses, analysenreines Produkt vom Schmp. 134°.

Das salzsaure Filtrat vom Methensulfid enthält etwas Öl

---

[1]) Das p-Dimethyltoluidin wurde uns in liebenswürdiger Weise von den Elberfelder Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. zur Verfügung gestellt, wofür wir der Firma auch an dieser Stelle danken. Das technische Produkt wurde mit Pottasche getrocknet und einmal destilliert.

suspendiert, das in einem Vorversuch mit Äther ausgeschüttelt und isoliert wurde. Die geringe Menge und der merkaptanartige, durchdringende Geruch erlaubten wie bei der entsprechenden o-Verbindung keine weitere Untersuchung. Unter Außerachtlassung des suspendierten Öles wurde das Filtrat mit konzentrierter Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Nach mehrtägigem Stehen des ca. 15 l betragenden Destillats sammelt sich ein Öl auf dem Boden des Standgefäßes. Es wird nach Abhebern der Hauptmenge des Wassers mit Äther ausgeschüttelt und in der üblichen Weise isoliert. Ausbeute: 320 g „Thiazolöl".

Das trockne Thiazolöl wird in einem Batterieglas mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohols versetzt. In diese Lösung läßt man unter Benutzung eines Rührwerks etwa 400 ccm gesättigte alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid allmählich einfließen. Alsbald erstarrt das Gemisch zu einem Brei von Nadeln. Nach Absitzen der Krystalle gibt eine Probe der überstehenden Flüssigkeit mit Sublimatlösung keine Fällung mehr. Der Niederschlag wird alsbald abgesaugt und mit wenig gekühltem Alkohol gewaschen. Das Filtrat wird zunächst nicht weiter untersucht. Der Niederschlag wird in einer Schale mit absolutem Alkohol verrührt, abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 220 g rohes Quecksilberchlorid-Doppelsalz = 80 g p-Toluthiazol.

Das rohe Doppelsalz wird noch einmal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Gepulvert suspendiert man es in einem Batterieglas in ca. $^1/_2$ l absoluten Alkohols, sorgt durch einen rasch laufenden Rührer für feine Verteilung und leitet Schwefelwasserstoff ein. Nach dem Absitzen des Quecksilbersulfids wird die Hauptmenge der Lösung abgehebert, der schlecht filtrierbare Sulfidschlamm abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen. Das nach Merkaptan riechende alkoholische Filtrat wird durch Abdestillieren konzentriert, der Rest in einer Schale zur Krystallisation an die Luft gestellt. Das auskrystallisierte p-Toluthiazolchlorhydrat wird auf dem Filter gesammelt und mit Alkohol und Äther gewaschen.

Titration des Chlorhydrats.

0,3743 (0,2606) g verbrauchten 19,60 (13,60) ccm n/10-NaOH.
$C_8H_7NS.HCl$. Berechnet 20,18 (14,05) ccm n/10-NaOH.

Durch Wasserdampfdestillation aus alkalischer Flüssigkeit gewinnt man die freie Base. Sie wird durch Ausschütteln mit Äther isoliert und ist nach zweimaligem Destillieren ein schweres, angenehm riechendes, farbloses Öl vom Sdp. 255°.

Analyse von p-Toluthiazol.

0,2080 g gaben 0,4904 g $CO_2$ und 0,0948 g $H_2O$.
0,1912 g gaben 14,7 ccm N bei 12° und 764 mm.
0,1292 g gaben 0,2005 g $BaSO_4$.

| Berechnet für $C_8H_7NS$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 64,39 | 64,30 % |
| H | 4,73 | 5,10 „ |
| N | 9,40 | 9,26 „ |
| S | 21,51 | 21,32 „ . |

Eigenschaften. p-Toluthiazol ist eine schwache, mit Wasserdampf flüchtige Base, deren Salze durch Wasser und Wärme leicht in die Komponenten gespalten werden. Es löst sich in verdünnten (2/n)-Säuren. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische oder ätherische Lösung scheidet sich das Chlorhydrat in langen weißen Nadeln aus, die in Äther schwer löslich, in Alkohol ziemlich löslich, aus Alkohol unter geringer Spaltung umkrystallisierbar sind.

Ferrocyanat: aus Alkohol in prismatischen Säulen krystallisierendes hellgrünes Salz ohne Schmelzpunkt.

Chloroaurat: gelbe Nadeln.

Chloroplatinat: prismatische Nadeln.

Oxalat: rhombische Prismen, in Äther schwer löslich.

Zinnchlorürdoppelsalz: Nadeln.

Quecksilberchloriddoppelsalz: Nadeln, aus Alkohol oder Benzol umkrystallisierbar; wird durch kochendes Wasser in die Komponenten gespalten.

Jodmethylat: schwere, gelbe, rechteckige Blättchen.

Jodäthylat: zersetzliches Produkt, in schlechter Ausbeute erhalten.

## Darstellung und Analyse des Quecksilberchloriddoppelsalzes.

Das beim Zusammengießen einer alkoholischen Lösung der Base und einer gesättigten alkoholischen Sublimatlösung ausfallende Salz wird einmal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 193°—194° (unter Zersetzung). Durch

Einleiten von Schwefelwasserstoff in die heiße alkoholische Lösung des reinen Salzes wird Quecksilbersulfid in gut filtrierbarer Form gefällt.

0,3868 g gaben 0,2146 g $H_2O$.

| Berechnet für $C_9H_7NS.HgCl_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| Hg 47,62 | 47,81 %. |

### Darstellung und Analyse des Jodmethylats.

1 g p-Toluthiazol wird im Reagenzglas unter Rückfluß mit 6 g Jodmethyl auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung trübt sich; nach ca. 1 stündigem Erwärmen wird der Krystallbrei mit Äther verdünnt, abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute quantitativ. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erhält man Blättchen vom Schmp. ca. 198°—204°. Die Vermutung, daß beim Schmelzen Spaltung in die Komponenten einträte, wird dadurch bestätigt, daß in einem Schiffchen befindliches Jodmethylat beim Erhitzen auf 200° im Wasserstoffstrom p-Toluthiazol hinterläßt.

0,1886 g gaben 0,1528 g AgJ.

| Berechnet für $C_9H_7NS.CH_3J$: | Gefunden: |
|---|---|
| J 43,60 | 43,79 %. |

### Einwirkung von rauchender Schwefelsäure bei 100°.

Die Sulfonierung des freien p-Toluthiazols oder seines Chlorhydrats verläuft ebenso glatt und einheitlich, wie bei der o-Verbindung. Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhält man die reine Sulfosäure in langen, rhombischen Prismen.

Titration der Sulfosäure.

0,2744 g (0,2406 g) verbrauchten 12,00 (10,60) ccm n/10-NaOH.

$C_9H_7O_3NS_2$. Berechnet 11,97 (10,50) ccm n/10-NaOH.

Eigenschaften. Die p-Toluthiazolsulfosäure ist eine starke einbasische Säure, die beim Erhitzen verkohlt. Sie bildet in Wasser schwer lösliche Salze bei der doppelten Umsetzung ihres Natriumsalzes mit

Kupfersulfat: hellblaue, prismatische Säulen,
Cadmiumchlorid: rechteckige Blätter,
Zinnchlorür: rhombische Tafeln,
Silbernitrat: lange Nadeln.

**Silbersalz.** Zu der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes der Säure wird konzentrierte Silbernitratlösung gegeben. Alsbald scheiden sich zu Garben geordnete Bündel weißer Nadeln aus; sie werden aus Wasser umkrystallisiert.

0,1398 g verloren bei 130° 0,0070 g $H_2O$.

| Berechnet für $C_8H_8O_3NS_2Ag + H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 5,09 | 5,01 % . |

0,1328 g gaben 0,0428 g Ag.

| Berechnet für $C_8H_8O_3NS_2Ag$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Ag | 32,12 | 32,23 % . |

## Nachweis von p-Toluidin im Thiazolöl.

p-Toluidin bildet in ätherischer Lösung ein schwer lösliches saures Oxalat, p-Toluthiazol nicht. Eine Probe Thiazolöl wird in dem doppelten Volumen Äther gelöst und ätherische Oxalsäure zugegeben, bis nichts mehr ausfällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Äther gewaschen, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum getrocknet. Eine orientierende Titration ergab:

0,6495 g verbrauchten 62,45 ccm n/10-NaOH.

$C_7H_9N.C_2H_2O_4 + {}^1/_2 H_2O$. Berechnet 63,06 ccm n/10-NaOH.

Aus dem Oxalat wird durch Wasserdampfdestillation die freie Base gewonnen. Das in der Vorlage erstarrte p-Toluidin bildete nach einmaligem Umkrystallisieren aus 50 proz. Alkohol glänzende Blättchen, die bei 45° schmolzen.

## p-Toluthiazolmethensulfid. Analyse:

0,2270 g gaben 0,4615 g $CO_2$ und 0,0964 g $H_2O$.
0,2788 g gaben 17,3 ccm N bei 23° und 760 mm.
0,2411 g gaben 0,5729 g $BaSO_4$.

| Berechnet für $C_9H_9NS_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 55,33 | 55,45 % |
| H | 4,64 | 4,75 „ |
| N | 7,17 | 7,13 „ |
| S | 32,86 | 32,64 „ . |

**Eigenschaften.** Die Verbindung löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln. In Äther ist sie unlöslich; aus heißer, alkoholischer Lösung krystallisiert sie beim Abkühlen in farblosen Prismen, die bei 134° schmelzen. Sie ist ohne Zersetzung destillierbar. In verdünnten Säuren und konzen-

trierter Salzsäure ist sie unlöslich; in rauchender Salzsäure löst sie sich wenig unter Gelbfärbung der Lösung. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe und fällt bei Zusatz von Wasser in weißen Flocken wieder aus. Naszierender Wasserstoff wirkt auf die Verbindung kaum ein. Versetzt man eine heiße alkoholische Lösung der Verbindung mit einer heißen, verdünnten alkoholischen Sublimatlösung, so fällt ein in allen Lösungsmitteln schwer lösliches Quecksilberchloriddoppelsalz aus.

### Kalischmelze des Methensulfids (D.).

Bei der Kalischmelze analog der des o-Toluthiazols entstehen Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Methylamidothiokresol, das als Disulfid isoliert wurde. Reingelbe Nadeln vom Schmp. 86°.

### Darstellung und Analyse des Jodmethylats.

Das Methensulfid wird in Jodmethyl eingetragen, bis sich nichts mehr löst, und die Lösung auf dem Wasserbad erwärmt. Bald scheidet sich ein Niederschlag aus. Da dieser zum Teil am Glase festsitzt, wird Alkohol zugegeben und bis zur Lösung erwärmt. Die beim Abkühlen ausgeschiedenen Krystalle werden zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und mit Äther gewaschen. Das Reaktionsprodukt bildet schwach gelbe, lange Prismen ohne scharfen Schmelzpunkt, die nicht gut ausgebildet sind. Der beim Umkrystallisieren auftretende üble Geruch deutet auf Zersetzung hin.

0,2015 g gaben 0,1370 g AgJ.
0,1843 g gaben 0,1252 g AgJ.

| Berechnet für $C_9H_9NS_2.CH_3J$: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| J | 37,64 | 36,75 | 35,88 %. |

Die Beschaffenheit der Verbindung findet also auch in den Analysenzahlen ihren Ausdruck. Immerhin genügen sie zum Nachweis, daß p-Toluthiazolmethensulfid eine tertiäre Base ist. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome auf 150° spaltet sich das Jodmethylat in die Komponenten.

### Einwirkung von Schwefel auf Methensulfid.

Ein Gemenge von Methensulfid und gepulvertem Schwefel wird im Schiffchen im Luftbad erhitzt. Es entweicht etwas

$H_2S$; p-Toluthiazol bildete sich aber bei dieser Versuchsanordnung nur wenig.

### Oxydation von p-Toluthiazolmethensulfid durch Bromwasser.

Das fein gepulverte Methensulfid wird in eine mit Bromwasser halb gefüllte Stöpselflasche eingetragen und gut durchgeschüttelt. Das verbrauchte Brom wird ersetzt, so daß die Flüssigkeit stets freies Brom enthält. Der orangefarbene Bodensatz muß öfters zerdrückt werden. Nun wird durch ein Hartfilter abgesaugt. Der Filterinhalt läßt sich nicht analysieren, da er sich beim Reinigen und Trocknen unter Abspaltung von Brom und Bromwasserstoff zersetzt. Er wird deshalb in Wasser suspendiert und Schwefeldioxyd bis zur Entfärbung eingeleitet. Der weiße Niederschlag wird abgesaugt und aus 50 prozent. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 78°.

0,1738 g gaben 0,3849 g $CO_2$ und 0,0794 g $H_2O$.
0,1701 g gaben 11,6 ccm N bei 17° und 743 mm.
0,1692 g gaben 0,2222 g $BaSO_4$.

| Berechnet für $C_9H_9NSO$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 60,30 | 60,40 % |
| H | 5,06 | 5,11 „ |
| O | 8,93 | 8,60 „ |
| N | 7,82 | 7,85 „ |
| S | 17,91 | 18,04 „ |

Der Körper ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in verdünnten Säuren unlöslich, wenig löslich in konzentrierten. Jodmethyl, Jodwasserstoff, saure und alkalische Reduktionsmittel greifen nicht an. Die bei der Darstellung gebildete Schwefelsäure wurde in einem Falle gemessen:

0,1852 g Methensulfid ergaben 0,2244 g $BaSO_4$.
Berechnet für ein Atom S: 16,42 %. Gefunden: 16,63 %.

### Darstellung des Perjodids.

Das Methensulfid wird in heißem Alkohol gelöst und die Lösung mit einer alkoholischen Jodlösung versetzt. Der rotbraune Niederschlag wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert.

0,2033 g gaben 0,2115 g AgJ.

| Berechnet für $C_9H_9NS_2J_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| J | 56,53 | 56,23 % |

Eigenschaften. Das Perjodid krystallisiert in rechteckigen, rotbraunen Blättchen. Es ist beständig gegen heißes Wasser; Natriumthiosulfat und Natronlauge entfärben es unter Bildung von Methensulfid.

### Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf p-Toluthiazolmethensulfid bei 100°.

30 g Methensulfid werden unter Schütteln allmählich in die siebenfache Menge rauchender Schwefelsäure (25% Anhydrid) eingetragen. Die Sulfonierungsflüssigkeit erwärmt sich und Schwefeldioxyd entweicht. Nach etwa einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad ist kein Methensulfid mehr nachweisbar: Eine Probe der Flüssigkeit löst sich in Alkohol auf. Die braune Masse wird nach dem Erkalten auf 200 g Eis gegossen und über Nacht in den Eisschrank gestellt. Der gelbe Brei von Nadeln wird über Filz scharf abgesaugt.

Die Reinigung der Sulfosäure macht erhebliche Schwierigkeiten und führte nur zu einer geringen Menge analysenreinen Stoffes. Die feuchte rohe Säure wird in Wasser unter Erwärmen gelöst und die gelbe Lösung durch Filtrieren vom Schwefel befreit. Durch Behandeln mit Tierkohle wird die Lösung nur langsam heller. Leitet man Chlorwasserstoff in die Lösung bis zur Sättigung und kühlt man die heiß gewordene Flüssigkeit ab, so scheiden sich gelbe Nadeln aus. Diese werden auf einem Hartfilter abgesaugt, mit rauchender Salzsäure gewaschen, und die Reinigung mit Tierkohle und Salzsäure so oft wiederholt, bis die Säure ziemlich weiß aussieht. Der Fortschritt der Reinigung wird durch Titration festgestellt. Die anhaftende Salzsäure wird im Vakuumexsikkator über Natronkalk entfernt.

0,1181 g verloren bei 105° 0,0138 g $H_2O$.

| Berechnet für $C_9H_9O_3NS_3 + 2H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 11,58 | 11,68 %. |

0,1142 g gebrauchten 3,70 ccm n/10-NaOH.
0,1216 g gebrauchten 3,90 ccm n/10-NaOH.
0,1440 g gebrauchten 4,60 ccm n/10-NaOH.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_9H_9O_3NS_3H + 2H_2O$. | Ber. n/10-NaOH: | 3,67 | 3,91 | 4,63 |
| | Gef. n/10-NaOH: | 3,70 | 3,90 | 4,60. |

Die stark schwefelsaure Mutterlauge wird mit Baryumcarbonat neutralisiert. Das dadurch gewonnene Baryumsalz

krystallisiert aus Wasser in Nadeln und gibt bei der Zerlegung mit verdünnter Schwefelsäure und Einleiten von Chlorwasserstoff in das Filtrat vom Baryumsulfat eine Säure, die der eben beschriebenen gleich ist.

Eigenschaften. Die p-Toluthiazolmethensulfidsulfosäure ist eine starke einbasische Säure, die in Wasser und wasserhaltigen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Schwer löslich ist sie in konzentrierter Salzsäure und ca. 50 prozent. Schwefelsäure, unlöslich in wasserfreien organischen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen verkohlt sie. Das Kalium- und das Natriumsalz krystallisieren aus konzentrierter wäßriger Lösung in schlecht ausgebildeten Nadeln. In Wasser schwer lösliche Salze:

Baryumsalz: lange Nadeln, aus wenig Wasser umkrystallisierbar.
Silbersalz: weiße Gallerte.
Quecksilbersalz: weiße Gallerte.
Kupfersalz: grüne Flocken.
Mangansalz: lange Nadeln.
Nickelsalz: hellgrüne Büschel von Nadeln.
Kobaltsalz: lange Nadeln.
Zinksalz: Bündel von Nadeln.
Bleisalz: feinkrystallinischer Niederschlag.

### Oxydation der p-Toluthiazolmethensulfidsulfosäure mit Salpetersäure.

Die feuchte rohe Säure wird in einer Schale in wenig Wasser unter Erwärmen gelöst und in ein Becherglas filtriert. In die warme konzentrierte Lösung läßt man auf dem Wasserbade konzentrierte Salpetersäure (D. 1,4) unter Schütteln so lange eintropfen, bis keine Oxydation mehr erfolgt. Beim Verdünnen mit Wasser und Reiben fällt alsbald das Oxydationsprodukt aus, das nach längerem Stehen in der Kälte abgesaugt und mit wenig Eiswasser, Alkohol und Äther gewaschen wird. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser erhält man das Oxydationsprodukt: Iso-μ-methyl-p-toluthiazolsulfosäure farblos. Die in einem besonderen Versuch ermittelte Ausbeute bei der Oxydation wasserfreier, roher, gewogener p-Toluthiazolmethensulfidsulfosäure ergab eine Ausbeute an reiner Iso-μ-methyl-p-toluthiazolsulfosäure von 75 % der Theorie.

0,1839 g gaben 0,3009 g $CO_2$ und 0,0648 g $H_2O$.
0,2641 g gaben 13,3 ccm N bei 24° und 765 mm.
0,1657 g gaben 0,3180 g $BaSO_4$.

| Berechnet für $C_9H_9O_3NS_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 44,41 | 44,62 % |
| H | 3,73 | 3,94 „ |
| O | 19,74 | 19,24 „ |
| N | 5,76 | 5,83 „ |
| S | 26,37 | 26,37 „ . |

0,5586 g verloren bei 115° 0,0388 g $H_2O$.

| Berechnet für $C_9H_9O_3NS_2 + H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 6,89 | 6,95 % . |

Die Eigenschaften der Verbindung, eines Homologen der von Döhle dargestellten Iso-μ-methylbenzothiazolsulfosäure (vgl. die vorstehende Arbeit), werden später beschrieben.

### Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf p-Toluthiazolmethensulfid; Darstellung von Iso-μ-methyltoluthiazol.

In 60 ccm Salpetersäure (30 ccm Salpetersäure D. 1,4 und 30 ccm Wasser) werden unter Erwärmen auf dem Wasserbad und gutem Umschütteln 30 g Methensulfid langsam eingetragen. Unter Entwicklung von Stickoxyden geht der größte Teil in Lösung, ein kleiner Teil bildet einen flockigen Schaum. Nach dem Erkalten wird die Oxydationsflüssigkeit durch einen Goochtiegel in eine große Saugflasche filtriert, der Niederschlag mit warmem Alkohol gewaschen und das Filtrat mit etwa $^1/_2$ l Alkohol versetzt. Nach Reiben beginnt die Ausscheidung schwach grünlicher Krystalle. Nach eintägigem Stehen in der Kälte wird der Niederschlag abgesaugt und mit gekühltem Alkohol und mit Äther gewaschen. Ausbeute 29 g. Das schwach gelbe Produkt, das saure Sulfat des Iso-μ-methyl-p-toluthiazols, schmilzt bei 202°—203° (rein: 203°—204°). Eine Titration ergab:

0,3088 g verbrauchten 35,40 ccm n/10-NaOH.
Berechnet 35,49 ccm n/10-NaOH.

Das Rohprodukt ist also analysenrein. Aus der gelben Mutterlauge erhält man durch Zusatz von Äther nach mehrtägigem Stehen in der Kälte noch 7,5 g eines gelblich gefärbten Produkts, das mit dem oben beschriebenen identisch ist. Gesamtausbeute 90% der Theorie.

### Di-p-toluthiazol.

Der auf dem Goochtiegel in kleiner Menge zurückgebliebene gelbe Körper wurde zunächst nicht näher untersucht. Bei wiederholten Operationen bekamen wir aber genug Material, um einige Versuche anzustellen. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Benzol erhält man ein analysenreines Produkt vom Schmp. 270°.

0,1287 g gaben 0,3069 g $CO_2$ und 0,0448 g $H_2O$.
0,1415 g gaben 11,4 ccm N bei 15° und 763 mm.
0,1102 g gaben 0,1744 g $BaSO_4$.

| Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2S_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 64,80 | 65,04 % |
| H | 4,08 | 3,90 „ |
| N | 9,46 | 9,59 „ |
| S | 21,65 | 21,74 „ . |

Eigenschaften. Der Körper ist in verdünnten Alkalien und Säuren unlöslich, ebenso in Alkohol und Äther. In konzentrierter Salzsäure ist er mit gelber Farbe etwas löslich. Aus Benzol krystallisiert er in rechteckigen, glänzenden, schwach gelben Blättchen. In konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure bildet er gelbgrüne Lösungen und fällt beim Verdünnen mit Wasser in Flocken wieder aus, die nach Abfiltrieren und Umkrystallisieren den Körper krystallisiert zurückliefern. Er ist also eine schwache Base. Beim Erwärmen der Base mit Alkohol bekommt der Alkohol einen schwach bitteren Geschmack. Durch Schmelzen mit Kali erhält man u. a. Oxalsäure, die als Calciumoxalat nachgewiesen wird. Alle diese Eigenschaften erinnern an das Dibenzothiazol, von dem hier also ein Homologes vorliegt.

### Sulfat des Iso-μ-methyl-p-toluthiazols.

Das nach einmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol unverändert bei 203°—204° schmelzende, farblose, saure Sulfat titriert sich nicht zwei-, sondern dreibasisch.

$C_9H_8NSH \cdot + H_2 \cdot SO_4$:

0,2747 g verbrauchten 31,45 ccm n/10-NaOH (ber. 31,56).
0,2587 g verbrauchten 29,60 ccm n/10-NaOH (ber. 29,73).
0,3458 g verbrauchten 39,50 ccm n/10-NaOH (ber. 39,72).
0,3679 g verbrauchten 42,10 ccm n/10-NaOH (ber. 42,27).

### Bestimmung der Schwefelsäure.

0,3438 g gaben 0,3050 g $BaSO_4$.

| Berechnet für $C_9H_9NS.H_2SO_4$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $H_2SO_4$ | 37,57 | 37,28 % . |

### Eigenschaften des Sulfats.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich; die Lösung reagiert stark sauer. In Äther ist es unlöslich, aus Alkohol krystallisiert es in Prismen, die bei 203°—204° schmelzen. Gegen kochende Salpetersäure ist es beständig.

### Darstellung des Chlorhydrats des Iso-μ-methyl-p-toluthiazols.

Das saure Sulfat ließ infolge seiner stark sauren Reaktion keinen Schluß auf die Stärke der zugehörigen Base zu. Deshalb wurde durch doppelte Umsetzung mit Baryumchlorid das Chlorhydrat hergestellt. Lange Tafeln aus Alkohol (ohne Schmelzpunkt). Titration:

0,3156 g verbrauchten 31,50 ccm n/10-NaOH.

$C_9H_8NSH'.H'Cl$. Berechnet 31,62 ccm n/10-NaOH.

Das Salz titriert sich also nicht ein-, sondern zweibasisch. Analyse:

0,5039 g verloren bei 110° 0,0428 g $H_2O$.

| Berechnet für $C_9H_9NS.HCl + H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 8,28 | 8,49 % . |

0,2264 g gaben 0,1483 g AgCl.

| Berechnet für $C_9H_9NS.HCl + H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Cl | 16,30 | 16,20 % . |

0,1331 g verbrauchten 13,30 ccm n/10-NaOH.

$C_9H_8NSH'.H'Cl$. Berechnet 13,34 ccm n/10-NaOH.

0,1474 g verbrauchten 13,60 ccm n/10-NaOH.

$C_9H_8NSH'.H'Cl + H_2O$. Berechnet 13,56 n/10-NaOH.

### Eigenschaften des Chlorhydrats.

In Wasser ist das Salz leicht löslich. Die Lösung reagiert gegen Lackmus und Methylorange neutral. Demnach liegt hier das Salz einer starken Base vor. Es krystallisiert aus wenig Alkohol in prismatischen Säulen und gibt mit:

Quecksilberchlorid: Nadeln.

Platinchlorwasserstoffsäure: feinkrystallinischen Niederschlag.

Kaliumdichromat: gelbe, in heißem Wasser lösliche Nadeln.

Kaliumferrocyanid: in heißem Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche, sechseckige Blättchen.

Pikrinsäure: kleine gelbe Prismen.

Beim Erhitzen auf dem Platinblech verdampft es ohne Rückstand; der Dampf riecht nach p-Toluthiazol.

### Trockene Destillation von Iso-μ-methyl-p-toluthiazolchlorhydrat.

Das Salz wird in einem Schiffchen im Wasserstoffstrom auf 240° erhitzt. Die Destillationsprodukte waren:

p-Toluthiazol und sein Chlorhydrat, sowie Di-p-toluthiazol (sublimierte Nadeln vom Schmp. 270°), während ein brauner Rückstand im Schiffchen hinterblieb.

### Isolierung des Natriumsalzes des Iso-μ-methyl-p-toluthiazols (Formylform).

Eine wäßrige Lösung des sauren Sulfats wird mit 3 Äquivalenten Natronlauge versetzt und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand, ein Gemenge von Natriumsulfat und dem Natriumsalz, wird mit Alkohol ausgezogen und der Auszug bis zur Ausscheidung von Krystallen eingeengt. Der beim Abkühlen entstehende Brei wird abgesaugt und mit wenig gekühltem Alkohol, dann mit Äther gewaschen. Bei 50° wird getrocknet.

0,1284 g gaben 0,0410 g $Na_2SO_4$.

| Berechnet für $C_9H_{10}ONSNa + H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Na | 10,41 | 10,34 %. |

Die Krystallwasserbestimmung machte Schwierigkeiten, da sich das Salz beim Erhitzen zersetzte.

### Eigenschaften des Natriumsalzes.

Die frisch bereitete wäßrige Lösung des Salzes reagiert schwach alkalisch. Es liegt also das Salz einer schwachen Säure vor. Aus wenig Alkohol krystallisiert das Salz in rhombischen Blättern, in Äther ist es unlöslich. Beim Entwässern unter 130° zersetzt es sich nicht.

### Isolierung des Iso-μ-methyl-p-toluthiazols.

a) Da die Base beim Versetzen ihrer wäßrigen Sulfatlösung mit Alkali sich nicht abscheidet, wurde die zur Neutralisation der Säure im Sulfat oder Chlorhydrat berechnete Menge Alkali zugegeben und mit Chloroform ausgeschüttelt. Das Chloroform wird im Vakuum abdestilliert. Es hinterblieb ein rotes Öl, das aus Alkohol wenige rhombische Blättchen abscheidet.

b) Eine alkoholische Suspension des Sulfats, mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge versetzt, scheidet Kaliumsulfat in schleimiger Form aus. Beim Eindampfen einer klaren abgegossenen Probe erhält man auch hier ein rotes Zersetzungsprodukt.

c) 2 g Sulfat werden mit 2 Äquivalenten Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Die Base geht nur langsam über.

Die Destillation wird unterbrochen, wenn einige Tropfen des Destillats mit Quecksilberchlorid oder Platinchlorwasserstoffsäure keine Fällung mehr geben. Das neutral reagierende Destillat (etwa 2,5 l) wurde in einem Falle mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Das aus dem Ätherauszug gewonnene Öl zeigte dieselben Eigenschaften wie das Öl, das man durch Alkalisierung einer konzentrierten Lösung von Iso-μ-methyl-p-toluthiazolsulfat oder Ansäuern einer konzentrierten Lösung des Natriumsalzes der Säureform des Iso-μ-methyl-p-toluthiazols erhält. Im anderen Falle wurde das Destillat mit etwa 2 Äquivalenten Schwefelsäure bis zur Trockne eingedampft. Der aus Alkohol umkrystallisierte Rückstand zeigt alle Eigenschaften des Iso-μ-methyl-p-toluthiazolsulfats.

### Disulfid des Formylmethyl-1-amino-2-toluthiophenols.

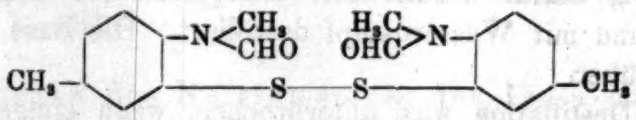
Eine wäßrige Lösung des Sulfats oder Chlorhydrats des Iso-μ-methyl-p-toluthiazols wird mit Natronlauge neutralisiert und die Flüssigkeit an einem staubfreien Orte in einer Schale an die Luft gestellt. Nach einem Tage beginnt an der Oberfläche die Ausscheidung weißer Krystalle, die sich langsam vermehren und zu Boden sinken. Etwa alle drei Tage wird

abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Nach einigen Wochen ist die Ausscheidung beendet. Die Krystalle werden auf Ton gestrichen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

0,2103 g gaben 0,4652 g $CO_2$ und 0,1050 g $H_2O$.
0,2027 g gaben 13,7 ccm N bei 19° und 735 mm.
0,1571 g gaben 0,2041 g $BaSO_4$.

| Berechnet für $C_{18}H_{20}O_2N_2S_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 59,93 | 60,33 % |
| H | 5,59 | 5,59 „ |
| O | 8,88 | 8,52 „ |
| N | 7,78 | 7,85 7,71 % |
| S | 17,80 | 17,85 %. |

Im allgemeinen Teil haben wir ausgeführt, daß diese Verbindung höchstwahrscheinlich das Disulfid des Formylmethyl-1-aminothiokresols




ist.

Eigenschaften. In verdünnten Säuren und Alkalien ist es unlöslich, in konz. Säuren sowie in allen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther löslich. Durch Umfällen mit Wasser aus ihrer Lösung fällt die Base stets als Öl aus, das erst nach längerem Stehen zu einer festen Masse erstarrt. Die Lösungen hinterlassen nach Verdunsten des Lösungsmittels stets ein klebriges Öl, das beim Stehen über Nacht zum Teil krystallinisch erstarrt.

### Reduktion des Oxydationsproduktes.

Der Körper wird in Wasser suspendiert und mit 2,5proz. Natriumamalgam geschüttelt. Es tritt allmählich Lösung ein. Die Lösung wird mit Salzsäure zur Trockne eingedampft. Aus dem Trockenrückstand erhält man durch Alkohol das Chlorhydrat des Iso-μ-methyl-p-toluthiazols.

### Silbersalz der Formylform des Iso-μ-methyl-toluthiazols.

Im Gegensatz zu den gut krystallisierenden Alkalisalzen sind die schwer löslichen Schwermetallsalze der Säureform amorph. Das Silbersalz wird durch doppelte Umsetzung mit

dem Natriumsalz gewonnen. Eine Lösung von 6 g Sulfat in $^1/_4$ Liter Wasser wird mit Natronlauge neutralisiert und dazu unter Umrühren eine Lösung von 4,5 g Silbernitrat in 50 ccm Wasser gegeben. Man läßt den gelben flockigen Niederschlag einige Stunden lang absitzen, saugt auf einer großen Nutsche das schlecht filtrierbare Silbersalz ab und wäscht mit Wasser nach. Man streicht auf Ton ab und trocknet über Schwefelsäure einige Tage lang bis zur Gewichtskonstanz. Ausbeute gut. Zur weiteren Reinigung wird der Niederschlag in kaltem Alkohol aufgelöst und die filtrierte Lösung durch Wasser gefällt. Der Beschaffenheit des Salzes entsprechen die nicht genau zur Theorie stimmenden Analysenergebnisse:

0,0550 g gaben 0,0217 g Ag.
0,1850 g gaben 0,0729 g Ag.
0,2071 g gaben 0,0814 g Ag.

| Berechnet für $C_9H_8ONSAg$: | Gefunden: | | |
|---|---|---|---|
| Ag 37,46 | 39,45 | 39,40 | 39,30 %. |

### Eigenschaften des Silbersalzes.

Das Silbersalz ist in Wasser und Ammoniak unlöslich, leicht löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Bildung von p-Toluthiazol.

### Umsetzung des Silbersalzes mit Jodmethyl.

16 g des Salzes werden in 250 ccm Methylalkohol gelöst und dazu eine Lösung von 8,41 g Jodmethyl und 100 ccm Methylalkohol gegeben. Die Lösung trübt sich nach einiger Zeit durch Ausscheidung von gelbem Jodsilber. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wird das in schlecht filtrierbarer Form ausgeschiedene Jodsilber abgesaugt. Das Filtrat ist trübe, wird aber durch wiederholtes Zurückgießen klar. Nach dem Auswaschen des sich allmählich schwärzlich färbenden Jodsilbers mit Methylalkohol wird das gelbe Filtrat konzentriert, der Rückstand in einer Schale auf dem Wasserbad von dem Rest des Methylalkohols befreit. Es bleibt ein zähes Öl zurück, das durch schwarze Flocken verunreinigt ist. Es wurde deshalb in Methylalkohol wieder aufgelöst, vom Ungelösten filtriert und aus dem Filtrat nach dem Trocknen mit Glaubersalz und Behandeln mit Tierkohle das

gereinigte Öl isoliert. Ausbeute 70% der Theorie. Bei der Destillation einer Probe im Vakuum trat vollständige Zersetzung ein. Nach wochenlangem Stehen in der Kälte schied das Öl einige Nadeln aus, die durch ihre Unlöslichkeit in Äther von der Mutterlauge getrennt wurden. Sie ließen sich aus Alkohol umkrystallisieren, reichten aber zu einer näheren Untersuchung nicht aus.

Durch seine Löslichkeit in sehr konzentrierten Säuren und Wiederabscheidung durch Wasser ist das Öl als schwache Base gekennzeichnet; alle Versuche jedoch, es in eine schwerlösliche Verbindung überzuführen und es zu reinigen, scheiterten an seiner Indifferenz.

0,2176 g gaben 0,4782 g $CO_2$ und 0,1233 g $H_2O$.
0,1177 g gaben 0,2616 g $CO_2$ und 0,0680 g $H_2O$.
0,3557 g gaben 0,4099 g $BaSO_4$.
0,2408 g gaben 15,5 g N bei 15° und 759 mm.
0,1580 g gaben 9,9 g N bei 16° une 746 mm.

| Berechnet für $C_{10}H_{13}ONS$: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| C | 61,48 | 60,61 | 59,93 % |
| H | 6,71 | 6,46 | 6,34 „ |
| N | 7,18 | 7,26 | 7,62 „ |
| S | 16,43 | 15,83 %. | |

## Oxydation des Baryumsalzes der Formylform des Iso-μ-methyltoluthiazols zu Formylmethyl-p-toluid-o-sulfosäure.

In eine in einem Batterieglase befindliche Lösung von 5 g Sulfat gießt man unter lebhaftem Rühren eine heiße Lösung von 12 g Baryumhydroxyd in 100 ccm Wasser. In dieses Gemisch von Baryumsulfat, Baryumsalz der Säureform und Baryumhydroxyd läßt man unter Benutzung des Rührwerkes langsam eine 5prozent. Lösung von Baryumpermanganat so lange zutropfen, bis eine filtrierte Probe dauernd rot bleibt. Nach Beendigung der Oxydation (ca. 12 Stunden) wird die Flüssigkeit in einer Schale erhitzt und abgesaugt. Der Manganschlamm wird gut ausgekocht und das Filtrat nebst Waschwasser eingedampft. Das anfangs neutrale gelbliche Filtrat wird einmal mit Tierkohle aufgekocht. Dabei findet geringe Zersetzung statt: die Flüssigkeit wird sauer und riecht nach Ameisensäure. Die eingeengte Flüssigkeit scheidet beim Stehen

über Nacht weißes Baryumsalz ab. Dieses wird abgesaugt, mit wenig Eiswasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet. Das Salz wurde bei 110° im Trockenschrank vom Rest des Wassers befreit und blieb auch bei 180° gewichtskonstant. Dann trat Zersetzung ein.

0,2420 g gaben 0,0945 g $BaSO_4$.
0,3223 g gaben 0,1255 g $BaSO_4$.

| Berechnet für $C_9H_{10}O_4NSba$: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| Ba | 23,13 | 22,95 | 22,91 % . |

**Abspaltung der Formylgruppe.** Aus dem soeben beschriebenen Baryumsalz läßt sich die freie Formylmethyl-p-toluidinsulfosäure wegen der Unbeständigkeit ihrer Formylgruppe nicht gewinnen. Die wäßrige Lösung des Baryumsalzes wurde daher auf dem Wasserbade mit verd. Schwefelsäure in geringem Überschuß versetzt; nach Absitzen des Baryumsulfats wurde abgesaugt und etwa $^1/_2$ Stunde lang in einem Becherglas zur Vervollständigung der Abspaltung der Ameisensäure gekocht. Dabei entweicht reichlich Ameisensäure. Dann wird mit Tierkohle aufgekocht, filtriert und auf dem Wasserbad eingeengt. Die stark nach Ameisensäure riechende Flüssigkeit wird nach dem Abkühlen mit Alkohol versetzt. Beim Reiben scheiden sich weiße Prismen aus, die auf dem Filter gesammelt, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet werden. Ausbeute an reiner, einmal aus Wasser umkrystallisierter Säure: 55% der Theorie.

0,0983 (0,1341) g verbrauchten 4,75 (6,45) ccm n/10-NaOH.
$C_8H_{10}O_3NSH$. Berechnet 4,89 (6,77) ccm n/10-NaOH.

0,1049 g gaben 0,1827 g $CO_2$ und 0,0504 g $H_2O$.
0,1865 g gaben 11,1 ccm N bei 16° und 747 mm.
0,1410 g gaben 0,1823 g $BaSO_4$.

| Berechnet für $C_8H_{11}O_3NS$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 47,71 | 47,50 % |
| H | 5,51 | 5,38 „ |
| O | 23,86 | 24,24 „ |
| N | 6,96 | 6,91 „ |
| S | 15,94 | 15,97 „ . |

## Eigenschaften der Säure.

Die Monomethyl-p-toluidinsulfosäure (1,4,2) ist eine starke einbasische Säure, die aus Wasser in Prismen krystallisiert.

Bei einer Löslichkeitsbestimmung zeigte sich, daß sich die Säure beim Eindampfen zur Trockne zersetzt. Die gelöste Säuremenge wurde deshalb titrimetrisch bestimmt:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 100 g | Wasser | lösen | bei | 0° | . . . | 0,666 g | Säure |
| 100 g | „ | „ | „ | 7° | . . . | 0,761 g | „ |
| 100 g | „ | „ | „ | 18° | . . . | 1,159 g | „ |

Alle Salze sind in Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen zersetzt sich die Säure.

### Darstellung der Iso-μ-methyl-p-toluthiazolsulfosäure aus Iso-μ-methyl-p-toluthiazolsulfat.

2 g Sulfat (oder Chlorhydrat oder Natriumsalz der Formylform) des Iso-μ-methyl-p-toluthiazols werden unter Schütteln in 6 g rauchende Schwefelsäure eingetragen und die Lösung eine Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt. Die braune Lösung wird dann auf Eis gegossen und über Nacht in der Kälte der Krystallisation überlassen. Die Sulfosäure wird abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und bei 105° getrocknet. Ausbeute 1,7 g = 90% der Theorie an fast weißer Säure. Die Mutterlauge gibt nach Alkalisierung noch eine kleine Menge unreinere Säure.

### Eigenschaften der Iso-μ-methyl-p-Toluthiazolsulfosäure.

Die Säure ist in kaltem Wasser schwer löslich. 100 g Wasser lösen bei 0° 0,088 g, bei 21° 0,198 g wasserfreie Säure. Aus der heißen wäßrigen, neutral reagierenden Lösung krystallisiert sie in rhombischen Prismen. In organischen Lösungsmitteln ist sie unlöslich. In Alkalien löst sie sich; ihre Salze sind aber völlig hydrolysiert. Sie ist also eine sehr schwache Säure. Basische Eigenschaften zeigt sie durch ihre Löslichkeit in konzentrierten Säuren; durch Verdünnen mit Wasser und Reiben erhält man aus den Lösungen die Säure wieder. Sie läßt sich unzersetzt auf 250° erhitzen. Bei höherer Temperatur zersetzt sie sich unter Bildung von Di-p-toluthiazol, p-Toluthiazol und kohliger Masse.

### Quecksilberchloriddoppelsalz der Iso-μ-methyl-p-toluthiazolsulfosäure.

Man löst die Sulfosäure unter Erwärmen in wäßriger Sublimatlösung. Beim Abkühlen krystallisieren aus der Lösung spitze Nadeln. Sie werden abgesaugt, mit Sublimatlösung gewaschen und aus Sublimatlösung umkrystallisiert. Nach dem Waschen mit Alkohol und Äther werden sie getrocknet. Beim Erwärmen mit Wasser spaltet sich das Doppelsalz in die Komponenten.

0,3233 g gaben 0,1455 g HgS.

| Berechnet für $C_9H_9O_3NS_2.HgCl_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Hg | 38,90 | 38,78 %. |

Ein Analogon zu dem von Rassow und Döhle in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Anhydrid der Iso-μ-methylbenzothiazolsulfosäure gibt es nicht. Leitet man einen Chlorwasserstoffstrom über die in einem Schiffchen befindliche Säure, so nimmt weder in der Wärme noch in der Kälte das Gewicht zu; das Vermögen der Substanz, mit Säuren Salze zu bilden, ist also sehr gering. Auch andere Salze, z. B. ein Chloroplatinat, bildet die Base nicht. Gegen Erhitzen mit Säuren unter Druck ist die Säure sehr beständig, dagegen spaltet Jodwasserstoff schon beim Kochen bei gewöhnlichem Druck Schwefelwasserstoff ab. Versuche, die Sulfogruppe zu methylieren, chlorieren oder abzuspalten, waren ergebnislos.

### Darstellung des Kaliumsalzes der Iso-μ-methyl-p-toluthiazolsulfosäure.

In reine konzentrierte Kalilauge trägt man unter Schütteln die Säure allmählich ein, bis die Lösung nur noch schwierig erfolgt. Man gießt Alkohol zu, schüttelt um und läßt den feinkrystallinischen Niederschlag unter Luftabschluß absitzen. Dann wird abgesaugt, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit absolutem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Das Kaliumsalz ist sehr hygroskopisch und spaltet sich mit Wasser in die freie Sulfosäure und Kalilauge. Diese läßt sich titrieren.

0,1508 (0,2520) g verbrauchten 8,50 (14,15) ccm n/10-Oxalsäure.

| Berechnet für $C_9H_9O_4NS_2K_2 + H_2O$: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| K | 22,00 | 22,10 | 21,96 %. |

0,1663 g gaben 0,1876 g $CO_2$ und 0,0488 g $H_2O$.
0,2136 g gaben 7,3 ccm N bei 14° und 753 mm.
0,1887 g gaben 0,2476 g $BaSO_4$.
0,1781 g gaben 0,0872 g $K_2SO_4$.

| Berechnet für $C_9H_9O_4NS_2K_2 + H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 30,39 | 30,77 % |
| H | 3,12 | 3,28 „ |
| O | 22,51 | 21,92 „ |
| N | 3,94 | 4,03 „ |
| S | 18,05 | 18,03 „ |
| K | 22,08 | 21,97 „ . |

Beim Erhitzen an der Luft über 100° nimmt das Kaliumsalz Kohlendioxyd auf. Das Krystallwasser war bei 160° noch nicht auszutreiben, bei höherer Temperatur zersetzt sich das Salz. Durch Einleiten von Kohlendioxyd in die wäßrige Lösung wird die Sulfosäure abgeschieden.

### Einführung einer zweiten negativen Gruppe in die Sulfosäure.

Nitrierung. 6 g wasserfreie Säure werden in ein Gemisch von 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 12 ccm konzentrierter Salpetersäure (D. 1,4) eingetragen und $1^1/_2$ Stunden lang auf 120° erhitzt. Die Lösung wird nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Die in spitzen Nadeln ausgeschiedene Nitroverbindung wird abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute 5,5 g gelbliche Iso-μ-methyl-nitro-p-toluthiazolsulfosäure.

0,2975 g gaben 0,4061 g $CO_2$ und 0,0860 g $H_2O$.
0,1541 g gaben 12,7 ccm N bei 18° und 757 mm.
0,1989 g gaben 0,3172 g $BaSO_4$.

| Berechnet für $C_9H_8O_5N_2S_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 37,47 | 37,23 % |
| H | 2,80 | 3,23 „ |
| O | 27,76 | 28,00 „ |
| N | 9,72 | 9,63 „ |
| S | 22,25 | 21,91 „ . |

### Eigenschaften der Nitrosulfosäure.

Die Nitrosulfosäure ist nur in sehr viel kochendem Wasser etwas löslich. Die Lösung reagiert neutral. In konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure löst sie sich und fällt beim

Verdünnen mit Wasser wieder aus, ist also eine sehr schwache Base. In allen organischen Lösungsmitteln und in rauchender Salzsäure ist sie unlöslich. Mit Alkalien bildet sie rote Lösungen, aus denen sie durch Kohlensäure oder Wasser gelblich gefällt wird. Sie ist also auch nur eine sehr schwache Säure.

Ihr Kaliumsalz stellten wir in derselben Weise dar, wie das der Iso-μ-methyl-p-toluthiazolsulfosäure. Es hat ähnliche Eigenschaften wie letzteres, ist aber tiefrot. Nur läßt sich die hydrolytisch entstandene Kalilauge nicht titrieren, weil die rote Lösung beim Zusatz von Säure nicht entfärbt wird, sondern allmählich unter Abscheidung der Nitroverbindung in Gelbbraun übergeht.

Analyse des Salzes.

0,4327 g verloren bei 130° 0,0271 g $H_2O$.

| Berechnet für $C_9H_9O_6N_2K_3 + 1^1/_2 H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 6,60 | 6,26 %. |

0,2109 g gaben 0,2142 g $CO_2$ und 0,0451 g $H_2O$.
0,2228 g gaben 13,2 ccm N bei 16° und 736 mm.
0,2054 g gaben 0,2484 g $BaSO_4$.
0,1946 g gaben 0,0890 g $K_2SO_4$.

| Berechnet für $C_9H_9O_6N_2S_2K_3$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 28,24 | 27,70 % |
| H | 2,11 | 2,39 „ |
| O | 25,10 | 26,00 „ |
| N | 7,33 | 6,78 „ |
| S | 16,77 | 16,61 „ |
| K | 20,45 | 20,52 „. |

## Oxydation des Baryumsalzes der Iso-μ-methyl-p-toluthiazolsulfosäure.

In saurer Flüssigkeit wird die Sulfosäure nur sehr schwer von Kaliumpermanganat oxydiert, leicht dagegen in alkalischer. 7 g fein gepulverte Sulfosäure werden in einem Liter Wasser suspendiert und dazu 10 g fein gepulvertes Baryumcarbonat gegeben. Unter lebhaftem Rühren läßt man 5 prozent. Baryumpermanganatlösung (ca. 270 ccm) so lange (etwa 24 Stunden) langsam eintropfen, bis kein Baryumpermanganat mehr verbraucht wird. Das Oxydationsprodukt wird in derselben Weise gewonnen, wie das früher beschriebene Oxydationsprodukt des

Baryumsalzes der Säureform des Iso-$\mu$-methyl-p-toluthiazols. Die aus dem eingeengten Filtrat durch Abkühlen gewonnene erste Fraktion des Oxydationsproduktes wird zur Reinigung in heißem Wasser aufgelöst und im Becherglase bis zur Krystallausscheidung eingeengt. Die weißen prismatischen Nadeln, das Baryumsalz der Formylmethyl-p-toluidindisulfosäure (1, 4, 2, 3), werden abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen.

0,6382 g verloren bei 190° 0,0475 g $H_2O$.
0,3966 g gaben 0,1908 g $BaSO_4$.

| Ber. für $C_9H_9O_7NS_2Ba + 2H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 7,49 | 7,44 % |
| Ba | 28,58 | 28,31 „ . |

0,3277 g gaben 0,1716 g $BaSO_4$.

| Berechnet für $C_9H_9O_7NS_2Ba$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Ba | 30,90 | 30,81 % . |

Um die freie Säure zu gewinnen, wird das Baryumsalz vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis keine Fällung von Baryumsulfat mehr erfolgt, das Baryumsulfat abgesaugt und das Filtrat mit Wasserdampf so lange destilliert, bis das Destillat nicht mehr sauer reagiert. Das Destillat gibt die Reaktionen auf Ameisensäure. Die quantitative Bestimmung der Ameisensäure ergab zu hohe Werte. Die Gelbfärbung des Kolbeninhaltes deutete auf Zersetzung (Abspaltung einer Sulfogruppe) hin, und die Prüfung des mit Salpetersäure eingedampften Destillats ergab, wie zu vermuten, Schwefelsäure. Der Kolbeninhalt wird bis zum Sirup eingedampft und mit Alkohol versetzt. Beim Reiben scheiden sich gelbe Krystalle aus. Diese geben nach der Isolierung die freie Monomethyl-p-toluidinsulfosäure (1, 4, 3). Ein Teil der Säure wurde in das Natriumsalz übergeführt. Dazu wurde die wäßrige Lösung der gelben unreinen Säure mit Natronlauge neutralisiert. Durch Eindampfen der Lösung bis zur Trockne und zweimaliges Umkrystallisieren des Rückstandes aus absolutem Alkohol gewannen wir das Natriumsalz der Monomethyl-p-toluidinsulfosäure (1, 4, 3) in Form farbloser, sechseckiger Blättchen.

0,1592 g gaben 0,0473 g $Na_2SO_4$.

| Ber. für $C_8H_{10}O_3NSNa + H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Na | 9,54 | 9,62 % . |

0,1212 g gaben 0,0384 g $Na_2SO_4$.

| Berechnet für $C_8H_{10}O_3NSNa$: | Gefunden: |
|---|---|
| Na 10,31 | 10,26 %. |

Die ersten Versuche, die Säure durch längeres Kochen und starkes Einengen der schwefelsauren Lösung zu gewinnen, lieferten eine kohlige Masse, aus der wir nach vieler Mühe eine kleine Menge ziemlich weißer Säure (sechseckige Blättchen) isolieren konnten. Titration:

0,1113 (0,2651) g verbrauchten 5,50 (13,00) ccm n/10-NaOH.

$C_8H_{10}O_3NS.H$. Berechnet 5,53 (13,18) ccm n/10-NaOH.

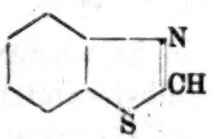
### Eigenschaften der Säure.

Die Monomethyl-p-toluidinsulfosäure (1,4,3) ist eine starke einbasische Säure. Sie löst sich wie ihre Salze leicht in Wasser und ist in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Beim Erhitzen und beim Eindampfen der wäßrigen Lösung zur Trockne findet Zersetzung statt. Löslichkeit und Krystallform unterscheiden die Säure von der oben beschriebenen isomeren Säure (1, 4, 2). Daraus folgt, daß die Sulfogruppe in Orthostellung zur Methylgruppe steht.

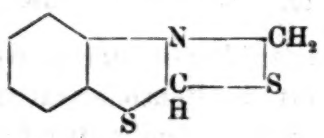
---

## Zusammenfassung der Ergebnisse der beiden vorstehenden Arbeiten.

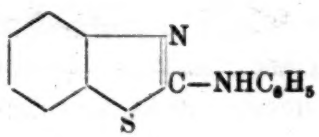
Es wurde die Einwirkung von Schwefel auf Dimethylanilin, o- und p-Dimethyltoluidin untersucht. Dimethylanilin liefert Benzothiazol (1), Benzothiazolmethensulfid (2), 1-Anilidobenzothiazol (3) und 1-Mercaptobenzothiazol (4). o-Dimethyl-



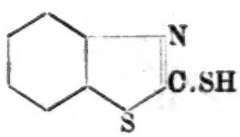

1.




2.

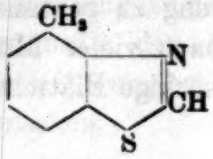



3.

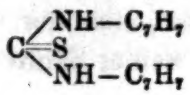



4.

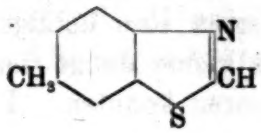
toluidin liefert o-Toluthiazol (5) und s-Di-o-tolylsulfoharnstoff (6). p-Dimethyltoluidin: p-Toluthiazol (7) und p-Toluthiazolmethensulfid (8). Die Kalischmelze führt o-Toluthiazol in 1,2,6-Aminothiokresol über, dessen Disulfid (8a) dargestellt wurde.



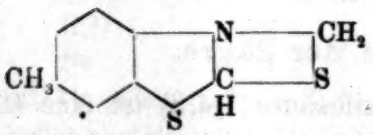
5.



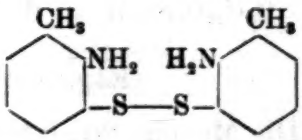
6.



7.

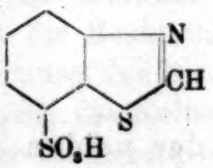


8.

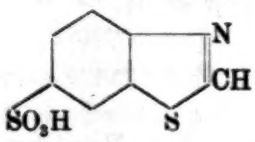


8a.

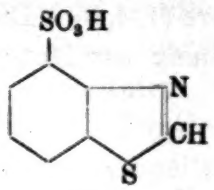
Es wurden drei Sulfosäuren des Benzothiazols (9—11) und je eine des o- und des p-Toluthiazols dargestellt, ferner die Aminothiophenolsulfosäuren 1,2,3 (12), 1,2,4 (13) und 1,2,6 (14).



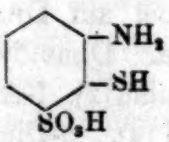
9.



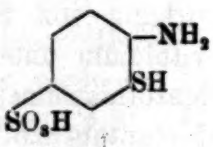
10.



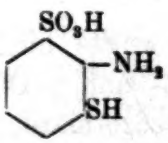
11.



12.

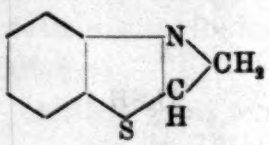


13.

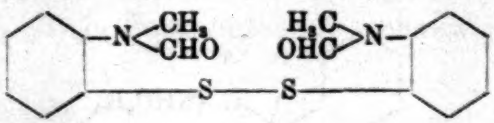


14.

Die beiden Methensulfide werden von Salpetersäure sehr leicht oxydiert, das Benzoderivat zu Iso-μ-methylbenzothiazol (15) und Di[formylmethylanilin]disulfid (16), das Toluderivat zu Iso-

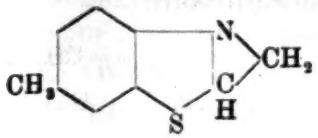


15.

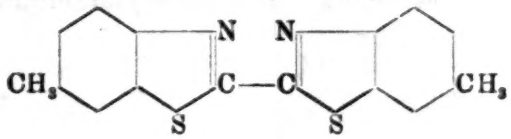


16.

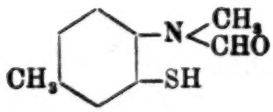
μ-methyltoluthiazol (17) und Di-p-toluthiazol (18). Das erstere reagiert in Gegenwart von Alkalien als Formylmethylaminothiophenol (19), bildet Alkalisalze und oxydiert sich an der



17.

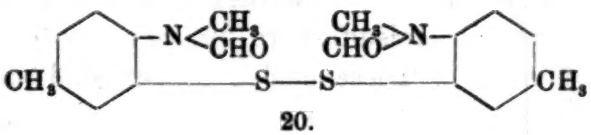


18.



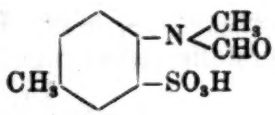
19.

Luft zu Di[formylmethyl-p-toluidin]disulfid (20). Permanganat oxydiert die alkalische Lösung zu Formylmethyl-p-toluidin-

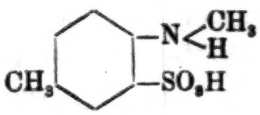


20.

sulfosäure (21), die nur in alkalischer Lösung beständig ist und beim Ansäuern Ameisensäure und Methyl-p-toluidin-o-sulfosäure (22) liefert.

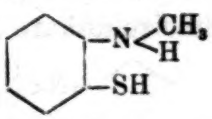


21.

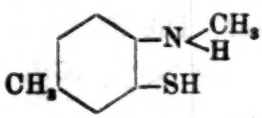


22.

Alkalien spalten die Methensulfide in Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Methylaminothiophenol (23) bzw. Methylaminothiokresol (24). Die Jodmethylate des Benzothiazolmethen-



23.

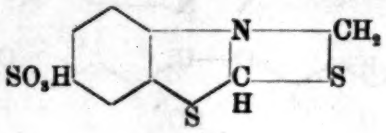


24.

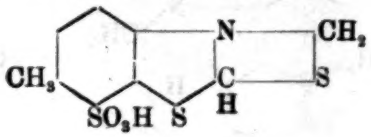
sulfids, des Toluthiazolmethensulfids und des Iso-μ-methylbenzothiazols wurden dargestellt.

Bromwasser oxydiert das Iso-μ-methylbenzothiazol zu einer Verbindung $C_9H_9ONS$, deren Konstitution noch nicht festgestellt wurde.

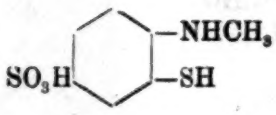
Rauchende Schwefelsäure führt die beiden Methensulfide in je eine Sulfosäure (25. 26) über. Alkalien spalten diese in Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Methylaminothiophenolsulfosäure (27), bzw. Methylaminothiokresolsulfosäure (28).



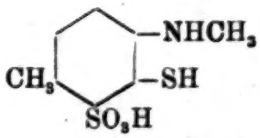
25.



26.

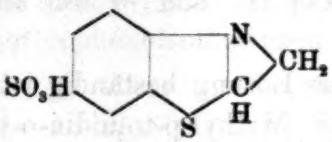


27.

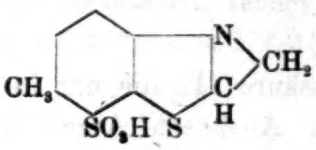


28.

Salpetersäure führt die Methensulfidsulfosäuren über in Iso-μ-methylbenzothiazolsulfosäure (29) bzw. Iso-μ-methyltolu-thiazolsulfosäure (30). Diese beiden Säuren sind aber in alka-

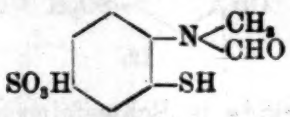


29.

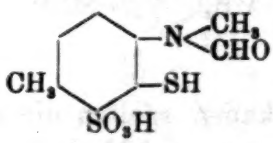


30.

lischer Lösung als Formylverbindungen (31. 32) konstituiert, die zwei durch Metall ersetzbare Wasserstoffe haben und sich mit

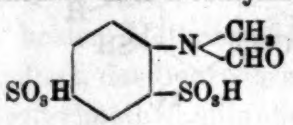


31.

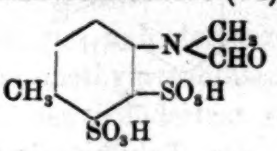


32.

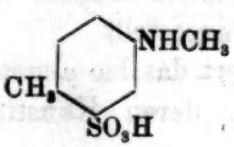
Permanganat zu den entsprechenden Sulfosäuren (33. 34) oxydieren lassen. Die Formylmethyltoluidindisulfosäure (34) spaltet



33.



34.

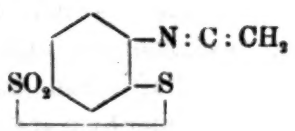


35.

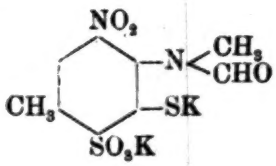
beim Ansäuern Ameisensäure und schweflige Säure ab und bildet eine Methyltoluidinsulfosäure (35).

Die Iso-μ-methylbenzothiazolsulfosäure bildet ein Anhydrid, dessen Entstehung sehr schwierig zu erklären ist; vielleicht kommt ihm die durch die Formel 36 dargestellte Konstitution zu. Wegen der leichten Aufspaltbarkeit des Thiazolringes zu der Formylverbindung (31) titriert sich die Säure annähernd zweibasisch.

Um so merkwürdiger ist, daß die Iso-μ-methyltoluthiazolsulfosäure neutral reagiert, und daß ihre Alkalisalze durch Wasser vollkommen hydrolysiert werden. Ein Versuch zur Erklärung dieser Reaktion findet sich auf S. 220. Es erscheint sicher, daß in der verschiedenen Stellung des Sulfosäurerestes der Grund für das abweichende Verhalten der beiden Homologen liegt.




36.




37.

Mit Salpetersäure bildet die Iso-μ-methyltoluthiazolsulfosäure eine Nitroverbindung von ganz ähnlichen Eigenschaften wie die Muttersubstanz; sie liefert ein rotes Kaliumsalz, $C_9H_8O_6N_2S_2K_2$ (37).

# Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile;

von

**O. Hesse.**

(Vierzehnte Mitteilung.)

## Die Verwendung der Flechten als Nahrungs- und Futtermittel.

In einer Reihe seit 1861 gemachten Mitteilungen habe ich eine große Anzahl von Stoffen behandelt, welche die zum Teil recht unscheinbaren Flechten produzieren, und welche von mehr oder weniger großem wissenschaftlichen und technischen Interesse sind, während die Kohlenhydrate, welche diese Pflanzen enthalten und in hervorragender Weise an dem Aufbau derselben beteiligt sind, unberücksichtigt blieben. Letztere Stoffe haben aber außer jenem Interesse insofern eine große Bedeutung, als sie es möglich machen, daß die Flechten den Menschen als Nahrungsmittel dienen können, und zwar sowohl direkt, wie auch indirekt, als sie, wenn an Tiere verfüttert, in Fleisch, Fett, Milch usw. umgesetzt werden.

Die ungenügende Kenntnis über die Verwendung der Flechten zu diesen Zwecken in Deutschland dürfte in erster Linie die Ursache sein, daß man diese Pflanzen hier unbeachtet ließ, ein weiterer aber nicht minder wichtiger Grund der, daß in Deutschland der Anbau von Kartoffeln, Getreide usw. ganz besonders entwickelt ist, daß die damit erzielten Ernten dem vorhandenen Bedürfnis nahezu entsprachen und das Fehlende leicht aus dem Auslande hergeschafft werden konnte, so daß eigentlich keine Veranlassung war, hier auf die Flechten zurückzugreifen. Gleichwohl ist man im Norden von Europa und Asien, sowie im arktischen Nordamerika, wo es an Getreide oder an Futterstoffen ganz oder auch nur zeitweise mangelt

und eine Zufuhr derselben ausgeschlossen erscheint, längst mit der Verwendung von Flechten als Nahrungs- oder Futtermittel vertraut.

Auch im fernen Osten, in Japan, werden in einigen Distrikten desselben, wenn es an den üblichen Nahrungsmitteln mangelt, einige Flechten gegessen. Insbesondere wendet man sich dort nach Miyoshi der *Alectoria sulcata Nyl.* zu. Dagegen gilt in Japan eine Flechte, die *Gyrophora esculenta, Miyoshi*, als Delikatesse, die leider wegen ihres hohen Preises als Massenernährung nicht in Betracht kommen kann.[1])

In der tartarischen Wüste und in den Kirgisensteppen wächst ferner eine Lagerflechte, die *Aspicilia esculenta*, welche ebenfalls als Nahrung für den Menschen dient. Diese Flechte wird von den eintretenden Wüstenstürmen vom Boden losgelöst, zu kleinen Kugeln zusammengerollt und nun auf weite Entfernungen fortgetragen. Windstille und Feuchtigkeit bedingen dann das Niederfallen dieser Flechte, welche schließlich wie ehedem die biblische Manna den Boden mit einer Schicht bedeckt. Vor mehreren Jahren fiel diese Flechte in solcher Menge nieder, daß fragliche Schicht die Höhe von mehreren Centimetern erreichte. Diese Flechte enthält gegen 60 % Kalkoxalat und im weiteren fast nur Kohlenhydrate. Die Kirgisen sammeln diese Flechte zu Nahrungszwecken und machen davon reichlich Gebrauch zur Bereitung von Brot.

Im arktischen Nordamerika dient als Nahrungsmittel für die Bevölkerung des aus Gyrophoraarten bestehende *Tripe de Roche*. Neben diesem Tripe kommt dort auch die *Cetraria islandica* vor, welche ebenfalls als Nahrungsmittel Verwendung findet. Es ist bekannt, daß Kapitän Franklin auf einer Polarreise mit seinen Begleitern dort längere Zeit auf den Genuß dieser Flechte angewiesen war.

Wie schon deren Name andeutet, kommt diese Flechte ganz besonders auf Island vor; sie wird dort allgemein als Nahrungsmittel verwendet, namentlich gemischt mit Getreidemehl. Auch in den gebirgigen Teilen Norwegens, wo diese

---

[1]) Senft, Über einige in Japan verwendete vegetabilische Nahrungsmittel. Sonderabdruck aus „Pharmazeutische Praxis“ 1906, Heft 12; 1907, Heft 1 und folgende.

Flechte häufig vorkommt, dient dieselbe als Nahrungsmittel, von welchen 2 Teile als gleichwertig 1 Teil Getreidemehl geschätzt werden. In Deutschland machte Bayrhammer[1]) anläßlich der 1817 stattgefundenen Mißernte in mehreren Vorschriften auf die Verwendung dieser Flechte als Nahrungsmittel aufmerksam.

Seine Anweisungen scheinen zur Darstellung mehrerer Nährpräparate geführt zu haben; es schreibt darüber Herr Prof. Jakobj[2]), „wie ich mich selbst überzeugt habe, finden die Isländisch-Moos-Gelatinen z. B. in Form von Schokolade, Apfelsinen- usw. Gelées allgemein Anklang und sind in nichts von einem mit Sago oder Agar-Agar hergestellten Gelée zu unterscheiden." Mir sind diese Präparate unbekannt; als Volksnahrungsmittel werden dieselben wohl nicht angesehen werden können. Unbekannt ist mir auch, ob nach der Empfehlung von Bayrhammer diese Flechte als Volksnahrungsmittel in Anwendung gekommen ist, dagegen bekannt, daß das aus dieser Flechte dargestellte Brot, das in einer Sitzung eines naturwissenschaftlichen Vereins vorgelegt wurde, bei den Anwesenden keinen Beifall fand, wenn deren Stillschweigen so aufgefaßt werden darf.

Übrigens ist die fragliche Flechte offizinell und damit sowohl für sich als in Verbindung mit anderen Pflanzen in Form von Tee als Linderungsmittel bei Brustkatarrhen bekannt. Auch die Isländisch-Moospaste verdient hier erwähnt zu werden, die nach dem Darsteller allerdings nur zu 10% aus Isländisch-Moos besteht.

Hansteen[3]) hat diese Flechte, sowie die damit verwandte *Cetraria nivalis* als billiges, vortreffliches und nach gehöriger Zubereitung auch wohlschmeckendes Volksnahrungsmittel empfohlen. Davon enthalte die erstere Flechte 2,81%

---

[1]) Praktische Anwendung zum Gebrauche der isländischen Flechte als Ergänzungsmittel des Brotkorns und zur Vermehrung nährender Speisen und Getränke, nebst einem Anhange über die Erhebung der Kartoffel zum Werte des Brotes durch diese nämlichen Flechten. Freiberg 1818.

[2]) Die Lager von Rentierflechte und ihre Verwertung als Futter. Tübingen 1915.

[3]) Chem. Centr. 1906, II, S. 901.

stickstoffhaltige Stoffe, 0,4% Rohfett, 4,61% Rohfaser, 6,99% Asche, 6,0% Wasser und 79,2% stickstofffreie Extraktivstoffe, die *Cetraria nivalis* (wasserfrei) nach Entfernung der Usninsäure durch verdünnte Sodalösung 2,35% stickstoffhaltige Stoffe, 3,99% Rohfett, 2,07% Rohfaser, 1,39% Asche und 90,2% stickstofffreie Extraktivstoffe.

Auch Poulsson[1]) hat sich mit diesen beiden Flechten beschäftigt. Nach Poulsson besteht die *Cetraria islandica* fast zur Hälfte aus Lichenin, welches bei der Hydrolyse durch Säuren neben amorphen Produkten nur d-Glucose liefert. Die in Wasser unlöslichen Kohlenhydrate gehören der Gruppe der Hemicellulose an, von welchen Dextran, Mannan und Galaktan nachweisbar waren. Pentosane seien in einer Menge von etwa 3%, echte Cellulose sei in noch geringerer Menge vorhanden. Die lufttrockene Flechte enthalte 13—14% Wasser und gegen 80% Kohlenhydrate. Versuche mit dem aus der Flechte dargestellten Brot ergaben, daß gegen 50% der Flechtenkohlenhydrate resorbiert und verbrannt werden. Zur Darstellung von gewöhnlichem Brot wird das Flechtenmehl mit gleichen Teilen gewöhnlichem Mehl vermischt und der Teig in üblicher Weise behandelt. Dazu ist aber erforderlich, daß die ganze Flechte mit $^1/_2$ prozent., besser mit 1 prozent. Potaschelösung gut entbittert werde, weil die Cetrarsäure (womit die Fumarprotocetrarsäure gemeint ist) nicht nur unangenehm schmeckt, sondern auch Übelkeit verursachen kann. Für Diabetiker stellt Poulsson noch aus dem entbitterten Flechtenmehl unter Zusatz von Öl, Mandeln und Nüssen sowie Backpulver ein bei mäßiger Temperatur gebackenes Brot dar, das aber wohl, weil die Flechte sehr leicht erhebliche Mengen Glucose bilden läßt, seinem Zweck nicht entsprechen dürfte.

Nach Ulander[2]) geht das aus dieser Flechte erhaltene Lichenin bei der Säurehydrolyse in Glucose über, während das noch Lichenin enthaltende Flechtenskelett unter den gleichen Verhältnissen neben Glucose Galaktose und wenig Mannose liefert. Die Flechte selbst ergab einen Gehalt von

---

[1]) Chem. Centr. 1906, II, S. 1-11.

[2]) Ulander, Untersuchungen über die Kohlenhydrate der Flechten. Dissertation 1905.

3,5% Pentosan und Spuren von Methylpentosan, jedoch gelang es Ulander nicht, aus dem betreffenden Sirup die Pentosen und Methylpentosen abzuscheiden.

Wie Murray 1790 berichtet, wird in Krain die *Cetraria islandica* als Futter für Schweine, Pferde und Ochsen verwendet und daselbst geradezu als ideales Mastfutter für die Schweine betrachtet. Auch Stitzenberger sprach sich vor wenigen Jahrzehnten in gleichem Sinne aus.

Weit mehr als diese Flechte als Futtermittel kommt jedoch die Rentierflechte in Betracht, welche nach Th. Fries in den Lappmarken (Schweden) weite Flächen mit einem weißen Teppich überzieht und dort bekanntlich den Rentieren zu gewissen Zeiten als einzige Nahrung dient. Auch an vielen Orten in Norwegen, besonders aber in den norwegischen Alpen, werden alljährlich riesige Mengen von dieser Flechte gesammelt und zusammen mit Heu an das Rindvieh verfüttert. Nach Oerstedt sammelt man auch in den Heiden Jütlands die Rentierflechte, um im Winter die Schafe damit zu füttern.

Überhaupt macht man in Schweden, Norwegen und Finnland von den Flechten als Nähr- und Futtermittel reichlich Gebrauch. In bezug der Flechten als Nährmittel liegt mir eine Broschüre vor, welche betitelt ist: Våra bästa Mat-lafvar (Unsere besten Speiseflechten)[1]) und die anscheinend an die Bevölkerung Schwedens als Merkschrift verteilt wurde. In dieser Schrift werden zu menschlicher Nahrung sechs Flechten angeführt, nämlich *Ramalina calicaris*, *Bryopogon jubatum*, *Usnea plicata*, *Cetraria islandica*, *Cetraria nivalis* und *Cladonia rangiferina*, welche durch Belegexemplare gleichzeitig zur Anschauung gebracht werden. Es wird darin angeführt, daß Renlafven (*Cladonia rangiferina*) 1% Stärkemehl enthalte, die *Usnea plicata* aber 4—5%, das *Bryopogon jubatum* 29—33%, die *Cetraria islandica* 27—31% Stärkemehl. Es wird darin das Reinigen der Flechten von Holz, Moos, Erde usw. näher beschrieben und insbesondere hervorgehoben, daß, wenn die Flechten zur Brotbereitung dienen sollen, diese so sorgfältig

[1]) Auf Veranlassung der kongl. Patriotiska Sällskape, Stockholm, von Andersson, Sekretär dieser Gesellschaft, verfaßt und vom Vorstand dieser Gesellschaft 1868 herausgegeben.

als nur möglich eingesammelt und für die Brotbereitung vorbereitet werden müßten.

Zur Entfernung der Flechte von Bitterstoff, womit offenbar nur die *Cetraria islandica* gemeint ist, wird sie in zerkleinerter Form kalt mit Potaschelösung ausgezogen (auf 1 Pfund Flechte 4—6 Lot Potasche), wobei die Flechte mit dieser Lösung bedeckt sein muß und dann nach 24 Stunden nach Entfernung der Lösung mit Wasser ausgewaschen, welche Waschung in einer Dauer von je 24 Stunden zweimal zu wiederholen ist. Ist die Flechte gereinigt, zerkleinert, ausgelaugt und ausgewaschen, so wird dieselbe $^3/_4$ Stunde lang mit genügender Menge Wasser unter Verrühren zu einem Brei gekocht; man mischt dann hierzu zum vierten Teil oder mehr Roggen- oder Gerstenmehl nebst etwas Salz und Brotwürze und schließlich noch so viel Milch, je nachdem man die Masse dünner oder dicker haben will.

Durch weiteres Einkochen der Masse kann man dieselbe noch dicker und nach weiterem Zusatz von Getreidemehl zu einem Teig machen, aus welchem man dann das Brot formen und dieses nun backen kann.

Der Verfasser dieser Schrift erwähnt auch, daß Stenberg die Rentierflechte zur Spiritusbereitung verwendet habe. In der Tat wurde im Jahre 1869 nach dem Verfahren von Stenberg in 17 Fabriken aus 2 721 900 kg Rentierflechte 1 120 800 Liter 50 prozent. Alkohol gewonnen. Indes hat diese Spiritusgewinnung heute nur ein historisches Interesse; sie ist längst aufgegeben, offenbar, weil der so bereitete Moosschnaps einen unangenehmen Beigeschmack hatte, weil die Herbeischaffung von Flechte, da dieselbe aus immer weiterer Entfernung erfolgen mußte, auf unüberwindliche Schwierigkeiten stieß und weil die Ausbeute an Alkohol (19,3 % gegen berechnete ca. 35 %) nicht genügte. Nach Stenberg soll die bei 100° getrocknete Rentierflechte 70 % Traubenzucker geben. Selbst wenn man annehmen wollte, daß die abgelieferte Rentierflechte nicht wasserfrei, sondern lufttrocken gewesen wäre und einen Wassergehalt von etwa 12,5 % gehabt hätte, so würde gleichwohl die Ausbeute an Alkohol gegen die Berechnung um etwa 11 % zurückbleiben. Was den Beigeschmack des fraglichen Moosschnapses betrifft, so dürfte derselbe wohl

auf ungenügende Reinigung des Materials von Kiefernnadeln, Fichtennadeln und anderem zurückzuführen sein.

Zwar berichtet E. M. Holmes[1]), die Rentierflechte enthalte ein in Sodalösung lösliches Öl, das Lychenöl, welches dem Öl des Thymians und anderen damit verwandten Pflanzen vollständig gleichkommt; allein von diesem Öl habe ich in wiederholten Untersuchungen der Rentierflechte nichts bemerkt und halte daher den Namen „Lychenöl" für fragliches Öl nur für ein „geschütztes Wort", das entweder die Abstammung des Öles verdecken oder dem Erfinder für sein wohl zweifelhaftes Präparat als Reklame dienen soll.

Von größter Wichtigkeit dürfte wohl gegenwärtig die Verwendung von Flechten zu Nahrungs- und Futterzwecken sein und da kommt in Deutschland in erster Linie die isländische Tartschenflechte und die Rentierflechte in Betracht, welche hier in bedeutenden Mengen vorkommen und deren Einsammeln leicht bewerkstelligt werden kann.

Herr Prof. Jakobj[2]) hat auf diese Flechten schon hingewiesen und selbst einige Beobachtungen über das Einsammeln und die Anwendung derselben gemacht. Indes fehlt diesen Mitteilungen die experimentelle Begründung des Wertes fraglicher Flechten als Nahrungs- und Futtermittel. Schon seit etwa 9 Jahren habe ich mich bezüglich dieser Frage infolge einer Korrespondenz mit Hrn. Dr. Hansteen mit der isländischen Flechte befaßt, diese Untersuchung, nachdem Grey und Genossen mit dem teuflischen Plan der Aushungerung Deutschlands hervortraten, nicht nur wesentlich erweitert, sondern auch auf die aus mehreren Arten bestehende Rentierflechte ausgedehnt, worüber im folgenden berichtet wird.

Die erste Untersuchung über Flechten als Nahrungsmittel rührt von Berzelius[3]) her, der in der getrockneten *Cetraria islandica* 3 % Bitterstoff (Fumarprotoectrarsäure), 44 % Moosstärkemehl und 36 % moosstärkemehlhaltiges Skelett fand.

---

[1]) Pharm. Post, 40. Jahrgang, 711 (1915).

[2]) Die Flechten Deutschlands und Österreichs als Nähr- und Futtermittel. — Die Lager von Rentierflechte und ihre Verwertung als Futter. Tübingen 1915.

[3]) Schweigers Journal für Chemie und Physik 7, 317—352 (1813).

Berzelius glaubt, daß der Nährwert von zwei Teilen getrockneter Flechte dem von einem Teil Weizenmehl gleichkomme. Dieser Vergleich ist jedoch nicht gut gewählt, weil das Moosstärkemehl ein anderer Körper als das Stärkemehl des Weizenmehls ist und weil die stickstoffhaltigen Bestandteile des Weizenmehls ganz andere sind als die der Cetrarie, wie überhaupt der Flechten. Dagegen bildet die Kartoffel, die ebenfalls von mehreren Seiten mit den Flechten als Nahrungsmittel verglichen wurde, ein vorzügliches Vergleichsobjekt, die deshalb auch von mir einer neuen, der Flechtenuntersuchung entsprechenden Untersuchung unterworfen wurde.

Der Gang der Untersuchung war nun der, daß 10 g gute Speisekartoffel oder Flechte bei gleichzeitiger separater Wasserbestimmung (bei 100°) mit 100 ccm 8prozent. Schwefelsäure unter öfterem Umschütteln 10 Stunden lang auf ca. 95° erhitzt wurden. Die dann erkaltete Masse wurde mit kaltem Wasser verdünnt, mit n-Kalilauge neutralisiert, bei Anwendung von Kartoffeln auf 350 g, bei der von Flechten auf 600 g weiter verdünnt, das spez. Gew. der Lösung ermittelt und nun in dieser Lösung der Zucker nach dem Verfahren von Fehling ermittelt. Als Titerstellung diente eine 1prozent. wäßrige Lösung von reinem Traubenzucker.

Ferner wurden je 200 g Kartoffeln oder je 100 g lufttrockene Cetrarie, deren Wassergehalt vorher ermittelt wurde, mit dem 10fachen Gewicht 6prozent. Schwefelsäure 8 Stunden lang im kochenden Wasserbade erhitzt, während bei den Rentierflechten, die etwas schwieriger hydrolisiert wurden, 8prozent. Schwefelsäure genommen wurde und das Erhitzen der Masse 10 Stunden lang dauerte. Die erkaltete Masse wurde mit der doppelten Menge kalten Wassers verrührt, die dabei flockig gewordene Rohzellulose abfiltriert, gut mit Wasser ausgewaschen, das erwärmte Filtrat mit Baryumhydroxyd nahezu neutralisiert, abermals filtriert und das nunmehrige Filtrat auf ca. 200 ccm unter allmählicher Neutralisation mit Baryumhydroxyd bei etwa 60° verdunstet. Die nun klar filtrierte Lösung wurde sodann bei 60° bis zur Sirupsdicke eingedunstet, hierauf in einem verschließbaren Glaskolben nach und nach mit je 90prozent., später 97prozent. Alkohol in Mengen von etwa 50 ccm vermischt und nach jedem Zusatz die Masse kräftig

durchgeschüttelt. Verbraucht wurden zu jedem Versuch gegen 600 ccm Alkohol. Nach 24 Stunden wurde die völlig klare Lösung von der Abscheidung abgegossen, letztere noch mit etwas 97prozent. Alkohol abgespült und nun die gesamte alkoholische Lösung durch Destillation auf etwa $^1/_3$ des anfänglichen Volumens reduziert, der Rest in einer flachen Glasschale bis zur Sirupsdicke verdunstet und der verbleibende Sirup in der gleichen Weise, wie oben angegeben, mit Alkohol behandelt, wobei die beiden ersten Zusätze von Alkohol 90prozentig, die anderen 97prozentig waren. Dabei erfolgte meist nur eine milchige Trübung der Lösung, die nach 24 Stunden klar war. Gab dann die Lösung noch auf weiteren Zusatz von 97prozent. Alkohol leichte milchige Trübung, so wurde mit dem Zusatz von diesem Alkohol so lange fortgefahren, bis keine Zunahme von Trübung mehr stattfand. Nachdem die Lösung völlig klar geworden war, wurde die Lösung abgegossen, die abgeschiedene Masse noch mit etwas 97prozent. Alkohol abgespült und die gesamte alkoholische Lösung durch Destillation auf etwa 200 ccm gebracht, sodann in einer flachen Glasschale bei 60° zu einem Sirup verdunstet und dieser unter öfterem Umrühren bei 80°—90° ausgetrocknet. In diesem Rückstand wurde nach Fehling der Zucker bestimmt.

Was dann die Alkoholfällungen betrifft, so wurden diese mit wenig Wasser behandelt, und die noch trübe Lösung in einer flachen Glasschale bei 80°—90° zur Trockne gebracht, von diesem Rückstand ein kleiner Teil bei 100° völlig ausgetrocknet, dann verbrannt und aus dem Verlust von Wasser und der Menge von Asche der organische Anteil der anfänglichen Masse abgeleitet. Fragliche Abscheidungen enthielten außer Schleim nicht nur die Baryumverbindungen der Hydrolysate der vorhandenen Proteine, sondern auch die der säureartigen Hydrolysate der Kohlenhydrate, welche im Alkohol unlöslich sind und daher durch Alkohol aus der sirupösen wäßrigen Lösung niedergeschlagen wurden.

Hierzu habe ich nur noch zu bemerken, daß die wie angegeben erhaltene Rohzellulose bei der nochmaligen 10stündigen Behandlung mit 8prozent. Schwefelsäure keine Substanz mehr bildete, welche auf Fehlingsche Lösung reduzierend wirkte, daß ferner die Alkoholfällungen höchstens nur Spuren

von Zucker enthielten, aber gleichwohl diese Lösung bedeutend reduzierten, so daß namentlich die Rentierflechten bei der Säurehydrolyse Stoffe bilden, welche irrtümlich als Zucker angesehen werden können.

Ferner wurde noch die Menge der unorganischen Bestandteile der Kartoffel sowohl wie der Flechten bestimmt, sowie des Vergleichs wegen die Flechten in lufttrockener Form gewählt und als Einheitssatz 12,5% Wasser in Rechnung gebracht (bei einem wirklichen Gehalt von 12,2—15,1%). Endlich sei noch angeführt, daß die Rentierflechten vor der Säurehydrolyse mit Äther und Aceton extrahiert wurden, so daß bei diesen die sog. Flechtenstoffe weggeschafft waren.

## I.

### Die isländische Flechte, *Cetraria islandica* (*L.*).

Zur Untersuchung kam die sorgfältig gereinigte Flechte in ganzer Form, in dieser Form auch ausgekocht, dagegen ganz oder zerkleinert kalt ausgelaugt. Das Auskochen der Flechte erfolgte in der Art, daß auf 500 g Flechte 10 kg Wasser und 50 g kalzinierte Soda genommen wurden und die Masse etwa 5 Minuten lang gekocht wurde. Die Flechte wurde dann heiß abfiltriert, ausgedrückt und von neuem sechsmal mit je 10 kg Wasser aber ohne Zusatz von Soda, in gleicher Weise gekocht (I) oder es wurden nur anstatt 500 g 300 g Flechte und anstatt 50 g 12 g Soda genommen und das Kochen bei 8 Auszügen lebhaft eine Viertelstunde lang unterhalten (II). Bei I gingen 43,6% feste Stoffe, wovon 37% Kohlenhydrate, in Lösung, bei II 68% in Lösung, wovon 61% Kohlenhydrate. Daraus folgt, daß das Skelett der *Cetraria islandica* beim anhaltenden Kochen mit Wasser mehr und mehr löslich wird und ein Vorgang stattfindet, der sich wohl bis zu einem gewissen Grade schon bei dem Wachstum der Flechte vollzieht.

Die bei 100 Teilen Material erzielten Resultate sind in der umstehenden Tabelle angegeben.

Das Verhältnis des Nährwertes zwischen Kartoffel und der ausgelaugten Flechte ist nach dem Zuckergehalt wie 1:3,57, nach dem Reduktionswert wie 1:3,17 und letzterer bei der natürlichen Flechte wie 1:3,31, im Durchschnitt wie 1:3,35.

| | Kartoffel | *Cetraria islandica* | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | natürliche Flechte | nach I ausgekochte Flechte | nach II ausgekochte Flechte | zerkleinerte, kalt ausgelaugte Flechte |
| Wasser . . . . . | 73,35 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 |
| Anorganische Stoffe . . | 1,48 | 1,73 | 1,00 | 0,80 | 1,70 |
| Rohcellulose . . . . . | 1,16 | 16,00 | 24,19 | 27,02 | 18,91 |
| Alkoholunlösl. Hydrolysat | 5,07 | — | 8,92 | — | 5,70 |
| Alkohollösl. Hydrolysat . | 19,25 | — | 63,38 | — | 67,66 |
| Davon Zucker . . . . | 15,01 | — | 51,89 | — | 53,72 |
| Reduktion d. unmittelbaren Hydrolysats (Zucker usw.) | 20,29 | 67,24 | — | 54,45 | 64,43 |

Vergleicht man nun die Preise beider Materialien miteinander, so muß angeführt werden, daß im vorigen Herbst der Höchstpreis für 1 Doppelzentner Speisekartoffeln 9 Mark war, der Preis für Lichen islandicus nach der mir vorliegenden Preisliste 50 Mark, so daß sich das Verhältnis beider im Preise wie 1 : 5,5 stellt. Eine Wunsiedler Firma gibt nun zwar bekannt, daß sie imstande sei, leicht tausende von Zentnern dieser Flechte zu liefern, aber da bekanntlich sich die Preise nach Angebot und Nachfrage richten, so dürfte auch hier, wie gegenwärtig bei vielen Viktualien, bei einer lebhaften Nachfrage der Preis unserer Flechte sich ins Unermeßliche steigern. Daraus ergibt sich von selbst, wenn nicht die Gemeinden das Einsammeln und Verabreichen der Flechte in die Hand nehmen, daß jeder, der in der Lage ist diese Flechte zu sammeln, dies selbst oder durch eigene Personen besorgen sollte. Das Sammeln dieser Flechte ist, sobald man sich mit derselben bekannt gemacht hat, sehr einfach und kann zu jeder Tageszeit geschehen, am besten bei feuchtem Wetter.

Die Flechte wird häufig mit Fichtennadeln, Kiefernadeln, Moos, Holz, Erde gemengt erhalten, von welchen Verunreinigungen sie ziemlich leicht durch Waschen mit kaltem Wasser befreit werden kann. Die sodann auf Hürden an der Luft wieder trocken gewordene Flechte kann in ganzer Form sofort

an Rindvieh, Ziegen und Schafe, als Beimengung zum Heu verfüttert werden. Die gut getrocknete Flechte läßt sich auch leicht zu einem gröblichen Mehl zerstampfen oder vermahlen, das den Suppen für das Rindvieh und die Schweine beizufügen ist.

Soll die Flechte aber zu menschlicher Nahrung dienen, so muß die Reinigung derselben auf das sorgfältigste stattfinden; dieselbe ist ferner durch Auslaugen von der Fumarprotocetrarsäure und anderen Säuren zu befreien, was in der Weise geschehen kann, daß man die unzerkleinerte Flechte in einem Bottich mit $^1/_2$prozent. wäßriger Sodalösung übergießt, die Lösung bei öfterem Umrühren nach 24 Stunden abläßt und sie von neuem mit Wasser 24 Stunden lang bedeckt läßt, dies alsdann abläßt und diese Prozedur noch zweimal wiederholt. Dabei muß das Wasser zur ersten Auswaschung kalkfrei sein. Die an der Luft getrocknete Flechte kann sofort als Gemüse (Salat) verwendet, oder wenn zerkleinert den zu kochenden Speisen als Mehl (Ersatz für Getreidemehl, Sago) zugesetzt werden.

Was die Verwendung dieser Flechte zur Brotbereitung betrifft, so wird man von einer solchen bei uns in Deutschland absehen können, da nach Einführung von K-Brot hier dem vorhandenen Bedürfnis entsprochen worden ist. Auch würde das Flechtenbrot kaum Beifall finden, weil nach der hier stattfindenden Backart Gefahr dafür vorhanden ist, daß das Brot ungeniesbar oder wenigstens schwer verdaulich wird.

Auf die Verwendung dieser Flechte zur Darstellung von Schokolade und Apfelsinengelée, die Jakobj erwähnt, wird man wohl in Anbetracht der Verwendung der Flechte zur Volksernährung vorerst verzichten können.

## II.

## Die Rentierflechte.

Das im Norden Schwedens heimische Ren, *Rangifer tarandus*, lebt zu gewissen Zeiten ausschließlich von strauchartigen Cladonien, die Linné als eine Art auffaßte und *Cladonia rangiferina* nannte. Die spätere Untersuchung dieser

Flechte hat ergeben, daß sie aus vier Arten besteht, die ihrerseits wieder in mehreren Formen vorkommen. Schaerer hat nun bei einer Art den Namen *rangiferina* belassen und ihn noch mit der Bezeichnung „*vulgaris*" bereichert, allein es handelt sich dabei keineswegs um eine Flechte, welche dem Rentier gewöhnlich zur Nahrung dient, sondern um eine Flechte, welche mit jener hin und wieder zusammen vorkommt. Die eigentliche Rentierflechte ist die *Cladonia alpestris*, die im Norden Schwedens weite Flächen mit einem weißen Teppich überzieht, auch sich in dortigen Mooren vorfindet und nicht selten von der ebenfalls als Rentierflechte bezeichnete Art *Clad. laxiuscula* begleitet wird. Die *Clad. alpestris* findet sich in Deutschland, soweit mir bekannt, nur im Hochgebirge, von etwa 2000 m an aufwärts, vor, die *Clad. laxiuscula* dagegen vom Gebirge bis zum Tiefland, häufig in Mooren. Die eigentliche *Cl. rangiferina* findet sich verhältnismäßig selten vor, sehr häufig dagegen die *Cl. silvatica*, die auf Heideplätzen und namentlich in lichten Kiefernwäldern oft in großen Lagern anzutreffen ist.

Herr Prof. Jakobj faßt in seiner Broschüre: die Lager von Rentierflechte usw. diese sämtlichen Arten unter dem Namen *Cladonia rangiferina* zusammen. Eine Probe dieser Flechte, welche Jakobj im Allgäu gesammelt hatte und mir vorlegte, enthielt außer der *Clad. rangiferina Clad. silvatica* und *Cl. laxiuscula*, zu etwa je ein Drittel. Andersson gibt seiner Broschüre eine Probe von *Cl. rangiferina* bei, welche aber *Cl. alpestris*, also die wirkliche Rentierflechte ist, während die angeblich wirkliche Rentierflechte, mit welcher sich Ulander befaßte, nach der mir von Tollens vorgelegten Probe nicht diese Art war, sondern *Cl. silvatica*. Daß sich selbst Botaniker in der Unterscheidung dieser vier Arten irren können, ist mir zur Genüge bekannt. In chemischer Beziehung unterscheiden sich diese vier Arten wie folgt: *Cl. alpestris* und *Cl. laxiuscula* enthalten l-Usninsäure, letztere Flechte noch einen weiteren Körper, auf welchen ich in einer späteren Mitteilung zurückkommen werde, *Cl. silvatica* enthält d-Usninsäure, dagegen *Cl. rangiferina* keine Usninsäure.

Das nun zu meiner Untersuchung dienende Material verdanke ich der Güte des Herrn Sandstede; damit wurden folgende Resultate in 100 Teilen erzielt:

| | Kartoffel | *Clad. rangiferina* | *Clad. silvatica f. arbuscula* | *Clad. silvatica a silvatica* | *Clad. laxiuscula* | *Clad. alpestris* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Wasser . . . . . | 73,35 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 |
| Anorganische Stoffe . . . . | 1,48 | 1,40 | 1,23 | 1,01 | 1,27 | 6,36 |
| Rohcellulose . . . . . | 1,16 | 21,55 | 19,48 | 21,15 | 18,90 | 14,05 |
| In Alkohol unlösl. Hydrolysat | 5,07 | 5,05 | 11,36 | — | 15,40 | 19,34 |
| In Alkohol lösl. Hydrolysat . | 19,25 | 61,66 | 60,07 | — | 56,50 | 56,24 |
| Davon Zucker . . . . . | 15,01 | 42,69 | 46,10 | — | 33,31 | 36,98 |
| Reduktionswert des unmittelb. Hydrolysats (Zucker usw.) . | 20,29 | 62,43 | 60,21 | 57,40 | 57,15 | 56,33 |

Hierzu habe ich zu bemerken, daß die *Cl. alpestris* einer Sendung der Flechte aus Schweden[1]) entnommen wurde, die aus besonderen Gründen 4,9% Salz beigemischt enthielt, so daß sich der Aschengehalt der salzfreien Flechte zu 1,46% beziffert. Dementsprechend erhöhen sich dagegen die übrigen Werte auf 14,77 bzw. 20,33, 59,13, 38,88 und 59,23%. Der Nährwert dieser Flechten gegenüber der Kartoffel aus dem Reduktionswert des direkten Hydrolysats abgeleitet, beträgt 1:3,07 bzw. 2,96, 2,82, 2,81 und (salzfrei) 2,91 oder aus dem Zuckergehalt abgeleitet, 1:2,84 bzw. 3,07, 2,21 und (salzfrei) 2,58, im Gesamtmittel 1:2,81; es erreicht also nicht die Größe (1:3), welche Leunis[2]) dafür angibt. Der Nährwert dieser Flechten dürfte gegenüber dem der Kartoffel noch etwas niedriger sein, weil sie mit fraglicher Säure weit schwieriger hydrolysieren als die Kartoffel, so daß man für diese Flechten wohl 2,5:1 annehmen kann. Während bei der Säurehydrolyse der *Cetraria islandica* als Zucker hauptsächlich d-Glu-

[1]) Die *Clad. alpestris* wird in größeren Mengen aus Schweden in Deutschland eingeführt und dient außer in Hagenbecks Tierpark als Futter für die Rentiere den Gärtnern zur Anfertigung von Todenkränzen. Um diese Flechte zu letzterem Zwecke verwendbar zu machen, wird sie mit Salz bestreut. Dieser Zusatz bewirkt nicht nur, daß sich die Flechten gut in Ballen verpacken lassen, sondern auch, daß sie nicht stockig werden oder verderben. Die Gärtner pflegen sogar noch Salz zuzufügen, um möglichst hübsche Kränze damit erzielen zu können.

[2]) Leunis, Pflanzenkunde 3, 244 (1886).

kose entsteht, bildet sich bei der der Rentierflechten neben dieser Hexose in erheblicher Menge d-Galaktose. Immerhin bilden die Rentierflechten gegenüber den Kartoffeln und namentlich gegen den in der Neuzeit auftauchenden Präparaten, wie z. B. Strohmehl, Birkenholzmehl usw. ein hervorragendes Futtermittel, das gegen letztere mit nur geringen Kosten beschafft werden kann, denn es handelt sich dabei nur um das Einsammeln und Reinigen dieser Flechten.

Was das Einsammeln dieser Flechten betrifft, so kann dasselbe, wie Jakobj ganz richtig bemerkt, mit Vorteil bei feuchtem Wetter geschehen; da andernfalls viel Bruch und damit Verlust zu gewärtigen ist. Die Zerkleinerung der Flechten erscheint notwendig, wenn sie als Futter für die Schweine dienen sollen, aber in dieser Form lassen sich diese Flechten auch als Zusatz zu den Suppen für das Rindvieh verwenden. Sollen diese Flechten als Trockenfutter dem Heu beigemischt werden, so dürfte eine Befeuchtung derselben mit 1 prozent. Salzlösung angezeigt sein, da dann die Flechten geschmeidig werden.

Diese Flechten verderben nicht, wenn sie lufttrocken aufbewahrt werden, sie behalten ihren Nährwert dauernd bei, während der Nährwert der Kartoffel gegen das Frühjahr abzunehmen beginnt und sich diese Abnahme mit der Zeit steigert. Auch darf nicht übersehen werden, daß die Rentierflechten gegen 3% Protein enthalten, die Kartoffeln nur etwa 2%.

Mit Recht bemerkt daher Jacobj, daß in den Rentierflechten ein äußerst wertvoller Schatz bei uns unbenutzt liegen gelassen wird, der so überaus leicht und mit so geringen Kosten gehoben werden kann. Die Mengen von Rentierflechten, welche in Deutschland gesammelt werden könnten, dürften so bedeutend sein, daß man sie in Anbetracht der anscheinend jetzt bestehenden Futternot wohl beachten sollte. Dabei darf aber nicht unbeachtet gelassen werden, daß es sich zunächst nur um eine einmalige Ernte handelt, da diese Pflanzen sich erst in 12—15 Jahren wieder voll entwickeln, daß also eine weitere Ernte derselben nicht sobald zu erwarten ist.

## III.

### Anderweite Flechten als Nahrungs- und Futtermittel.

Andersson führt in der obengenannten Broschüre die *Ramalina calicaris* als Speiseflechte an. Soweit ich mich zu erinnern vermag, kommt diese Flechte in Schweden ziemlich selten vor. Ich vermute daher, daß es sich nicht um diese Flechte, sondern um die *Evernia prunastri* handelt, die dort wie auch in Deutschland häufig vorkommt, hier in Deutschland insbesondere auf Schlehendorn (*Prunus spinosa*) und auf Eichen, nach welch letzterem Vorkommen diese Flechte auch „Eichenmoos" genannt wird. Auf letzterem Substrat enthält diese Flechte neben Atranorin und Evernsäure etwas Usninsäure, sonst ist sie in der Regel frei von letzterer Säure. Gegen die Verwendung dieser Flechte, da der Usninsäuregehalt derselben gering ist, zu Futterzwecken wäre nichts vorzubringen.

Was das von Andersson angeführte *Bryopogon jubatum* und die *Usnea plicata* betrifft, so eignen sich diese Flechten nach vorheriger Auslaugung mit kalter verdünnter Sodalösung ebenfalls zu Futterzwecken; dasselbe gilt für die *Usnea dasypoga*, welche oft in großen Bärten von Nadelhölzern herabhängt und leicht gesammelt werden kann.

Andersson erwähnt ferner die *Cetraria nivalis*, die bei uns in Deutschland in Höhen von etwa 1600 m aufwärts vorkommt, jedoch nur selten. Ich traf diese Cetraria auf dem Cavalljoch (2400 m) an, dort hauptsächlich gemischt mit *Cetraria islandica*, *Thamnolia vermicularis*, *Cladonia silvatica* und anderen; es hielt ziemlich schwer, etwas von diesem „gelben Moos" für sich zu erhalten. Diese Flechte enthält nun, wie die *Cetraria islandica*, Lichenin, jedoch in weit geringerer Menge, dagegen über 1% l-Usninsäure, welche durch Auslaugen mit $^1/_2$ prozent. Sodalösung ohne Schwierigkeit aus der Flechte entfernt werden kann, die sodann, wie Hansteen bemerkt, ein wohlschmeckendes Gemüse gibt. Nicht zu verwechseln damit ist die ebenfalls im Hochgebirge vorkommende *Cetraria terrestris*, über welche früher[1]) berichtet wurde und die wegen

[1]) Dies. Journ. [2] 83, 71 (1911).

ihres Gehaltes an Chrysocetrarsäure giftig wirkt. Jedoch kann diese Säure durch Sodalösung leicht weggenommen werden, wodurch diese gelbe Flechte nahezu entfärbt wird; ob dieselbe dann noch irgendwelchen Nährwert besitzt, vermag ich nicht zu sagen.

Außer den vorgenannten Lichenen dürfte es noch manch andere Flechte in Deutschland geben, die sich zu Nähr- oder Futterzwecken eignen würde, was nur durch bezügliche Untersuchungen derselben festgestellt werden kann. Selbst aber, wenn dieser Nachweis erbracht werden kann, so darf doch nicht übersehen werden, daß alle diese Flechten mit Ausnahme der unter I. und II. genannten in Deutschland in verhältnismäßig geringer Menge vorkommen und daß deren Einsammeln wegen ungenügender Kenntnis und anderem oft mit besonderen Schwierigkeiten verbunden ist. Wie dem aber auch sein mag, so wird man sich hier im großen und ganzen zunächst doch nur mit der isländischen Flechte und den Rentierflechten befassen können und an das Einsammeln und die Verwendung anderer Flechten wohl nur dann herantreten, wenn lokale Verhältnisse es mit sich bringen. In jedem Falle dürften die isländische Flechte und die Rentierflechten in großer Menge, wahrscheinlich an die Hunderttausend von Zentnern zusammengebracht werden können und, abgesehen davon, daß die erstere Flechte auch ein vorzügliches Nahrungsmittel für Menschen ist, damit ein äußerst wertvolles Futtermittel erzielt werden, das dem anscheinend jetzt herrschenden Mangel an guten und preiswerten Futterstoffen einigermaßen abhelfen könnte.

Feuerbach bei Stuttgart, Ende April 1916.

# Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

## Über Laurents Benzimid (Benzal-Benzaldehydcyanhydrin-Acetal);

von

**Maria Savelsberg.**

Bei der Darstellung von Mandelsäurenitril aus Benzaldehyd–Natriumbisulfid und KCN nach den Angaben des D.R.P. Nr. 85230, Kl. 12, zeigte sich, wenn das Nitril längere Zeit mit der Mutterlauge ($NaHSO_3$ + KCN) in Berührung blieb, daß es seine ursprüngliche Beschaffenheit änderte. Während es in reinem Zustande, kurz nach der Darstellung, ein hellgelbes Öl ist, wurde es nach längerem Stehen zu einer roten festen Masse. Durch Behandeln mit Äther ging sie in Lösung und ließ dabei eine gelbe, pulverige Substanz zurück. Weitere Mengen dieser Substanz wurden erhalten durch Stehenlassen der ätherischen Lösung und Abdestillieren des Äthers.

Diese gelbe Substanz ist in kaltem Äther fast unlöslich, leichter löslich in kochendem Äther und Äthylalkohol sowie in Methylalkohol. Nach häufigem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde sie als weißgrünliche Substanz vom Schmp. 195° erhalten. Die qualitative Analyse ergab, daß sie stickstoffhaltig ist.

Die Analysenzahlen ergeben die Formel $C_{23}H_{18}O_2N_2$.

1. 0,2003 g gaben 0,5741 g $CO_2$ und 0,0941 g $H_2O$.
2. 0,1989 g gaben 0,5676 g $CO_2$ und 0,0940 g $H_2O$.
3. 0,1884 g gaben 0,5354 g $CO_2$ und 0,0893 g $H_2O$.
4. 0,2304 g gaben 15,6 ccm N bei 16° und 740 mm.
5. 0,2345 g gaben 15,8 ccm N bei 13° und 732,7 mm.

| $C_{23}H_{18}N_2O_2$. | Gefunden: | | | |
|---|---|---|---|---|
| | C (78 %) | +0,17 | −0,17 | −0,47. |
| | H (5,1 %) | +0,16 | +0,18 | +0,2. |
| | N (7,9 %) | −0,21 | −0,21. | |

Die Werte unter 1., 2. und 4. wurden durch Analyse der Verbindung vom Schmp. 195° erhalten; bei weiterem Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt auf 202°. Die Analyse dieser Substanz ist unter 3. und 5. angegeben. Sie zeigt mit den anderen große Übereinstimmung; eine geringe Verunreinigung drückt also den Schmelzpunkt stark herunter.

Ein ähnlicher Körper ist zuerst von Laurent[1]) unter dem Namen „Benzimid" beschrieben worden. Laurent isolierte diesen Stoff aus einer harzähnlichen Masse, die bei der Rektifikation des aus bitteren Mandeln dargestellten Bittermandelöls in dem Kolben zurückblieb. Neben Benzoin fand er einen weißen, sehr leichten, geruchlosen Körper, der in seinen Eigenschaften mit der bei der Darstellung des Mandelsäurenitrils als Nebenprodukt erhaltenen Verbindung große Übereinstimmung aufweist. Laurent nennt diese Substanz „Benzimid", weil er sich darunter eine Verbindung mit der Gruppe NH vorstellte.

Er gab ihr die Formel: $C_{14}H_{12}NO_2$. Später änderte Laurent mit Gerhardt diese Formel um in $C_{28}H_{18}NO_2$. Sie erkannten, daß das „Benzimid" identisch ist mit dem Benzoylwasserstoff–Cyanbenzoylwasserstoff Zinins, für den sich in der Literatur auch folgende Namen fanden: Benzhydrocyanid, Benzenoxydcyanür, Cyanbenzoylhydrür. Zinin[2]) erhielt diesen Benzoylwasserstoff–Cyanbenzoylwasserstoff durch Einwirkung von wasserfreier Blausäure auf Benzaldehyd. Er stellte für ihn die Formel $C_{28}H_{18}N_2O_3$ auf mit folgender Konstitution:

$$C_{28}H_{18}N_2O_3 = (2C_7H_6O).C_7H_5OCN.HCN.$$

Benzoylwasserstoff-Cyanbenzoylwasserstoff

Nachdem die Identität von Laurents „Benzimid" und Zinins „Benzoylwasserstoff–Cyanbenzoylwasserstoff" festgestellt war, beschäftigte Zinin sich auch mit dem „Benzmid".[3]) Er erhielt es, indem er ein Volumen Bittermandelöl mit $^1/_4$ Volumen fast wasserfreier Blausäure versetzte und die Mischung in das gleiche Volumen konzentrierter alkoholischer

---

[1]) Berzelius' Jahresber. 16, 246 (1836).
[2]) Revue scientifique 3, 44.
[3]) Zinin, Ann. Chem. 34, 188 (1840).

KOH gab, die mit 6 Teilen Alkohol verdünnt war. Er erwärmte gelinde, ließ einige Zeit stehen, kochte das Produkt mit Wasser aus (zur Entfernung des sich dabei auch bildenden Benzoins) und krystallisierte aus Alkohol um. Die erhaltene Substanz wird von Zinin als leichte, flockige Masse mit dem Schmp. 167° beschrieben. Laurent sagt darüber: Geschmolzen, erstarrt sie bei 167°. Aus den Analysen stellte Zinin für „Benzimid" im Gegensatz zu seiner früheren Formel $C_{23}H_{18}N_2O_2$ die empirische Formel $C_{28}H_{18}N_2O_2$ auf, die dann auch von Laurent und Gerhardt[1]) angenommen wurde. Die Bildung des „Benzimid" drückt Zinin durch diese Gleichung aus:

$$3C_6H_5CHO + 2HCN = C_{28}H_{18}N_2O_2 + H_2O.$$

Beim Kochen mit HCl fand Zinin, daß die Substanz in Bittermandelöl und Chlorammonium zerfiel. Beim Erhitzen mit Wasser auf 160°—180° wurde das „Benzimid" in Bittermandelöl und ein Mandelsäureamid gespalten. Zinin[2]) gibt dafür folgende Gleichung an:

$$C_{28}H_{18}N_2O_2 + 3H_2O = C_6H_5CHO + C_{16}H_{15}N_2O_4.$$

Dies Amid ging bei weiterem Verseifen in Mandelsäure und $NH_3$ über:

$$C_{16}H_{15}N_2O_4 + 2H_2O = 2C_6H_5CH(OH)COOH + 2NH_3.$$

Ferner erhielt Gregory[3]) bei der Darstellung von Benzoin aus blausäurehaltigem Benzaldehyd mit alkoholischem Kali, nachdem er diese Mischung etwa 10 Jahre lang stehen ließ, ebenfalls einen Körper, der die gleiche Zusammensetzung hat, wie „Benzimid" ($C_{28}H_{18}N_2O_2$), aber höher schmilzt.

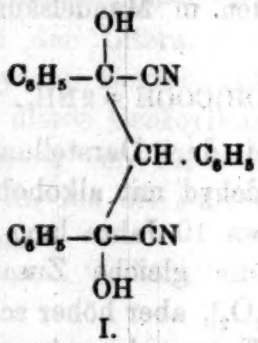
Um das „Benzimid" zur näheren Untersuchung in größerer Menge darzustellen, wurden 78 g Benzaldehyd–Natriumbisulfit mit wenig Wasser versetzt und dann mit einer Lösung von 32 g KCN in 65 ccm $H_2O$ 7 Stunden lang gerührt. Das Mandelsäurenitril war dadurch in eine feste rotgelbe Masse übergegangen, aus der durch Behandeln mit Äther ungefähr 10 g der Substanz als Rohprodukt erhalten wurden. Ein

[1]) Laurent u. Gerhardt, J. 1850, S. 488.
[2]) Beilstein, 3. Auflage (1897) III. S. 36.
[3]) Gregory, Ann. Chem. 54, 372 (1845).

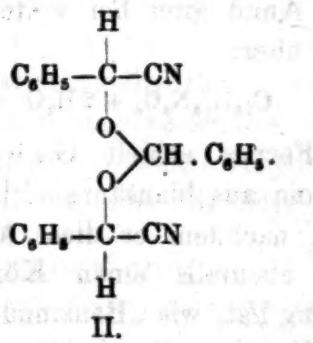
Versuch, die Masse im Vakuum zu destillieren, war erfolglos: Sie zersetzte sich unter Abspaltung von Cyanwasserstoff in Benzaldehyd und harzartige Substanz. Das Produkt wurde daher durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt; als Schmelzpunkt ergab sich 202° beim Umkrystallisieren aus Methyl- sowie aus Äthylalkohol, also wesentlich höher, als Zinin angibt.

0,5 g der reinen Substanz wurden mit verdünnter HCl und Wasser in einem Destillationskolben gekocht. Hierbei ging sie vollständig in Lösung. Die Hälfte der Lösung wurde abdestilliert. Mit den Wasserdämpfen ging Benzaldehyd über, der mit essigsaurem Phenylhydrazin Benzaldehydphenylhydrazon bildete und dadurch identifiziert wurde. Der wäßrige Rückstand wurde mit Äther ausgeschüttelt; beim Verdunsten hinterblieb Mandelsäure: Schmp. 118°. In dem wäßrigen Rückstand fand sich ferner noch $NH_4Cl$.

Aus diesen Zersetzungsprodukten läßt sich für den Stickstoff auf die Nitrilform schließen. Es sind demnach für die Zusammensetzung $C_{23}H_{18}N_2O_2$ folgende Konstitutionsformeln in Betracht zu ziehen:



I.

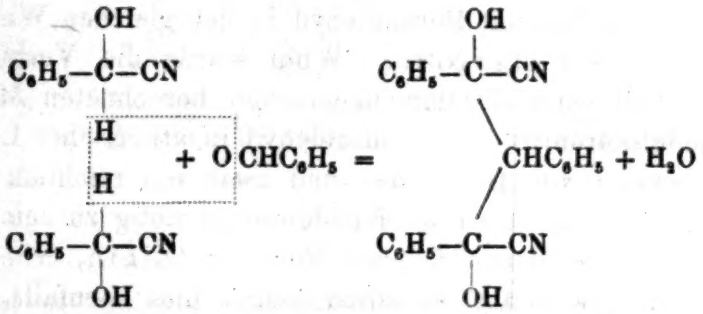


II.

Die Verbindung, deren Entstehung Zinin (a. a. O.) durch diese Gleichung erklärt:

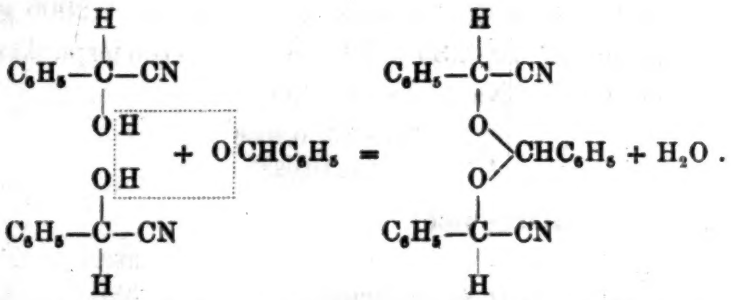
$$3C_6H_5CHO + 2HCN = C_{23}H_{18}N_2O_2 + H_2O,$$

würde im ersten Falle dadurch gebildet werden, daß an zwei Moleküle $C_6H_5CHO$ eine Anlagerung von HCN an den Aldehydkohlenstoff stattfindet und dann zwischen diesen zwei Molekülen Nitril und dem dritten Molekül Benzaldehyd ein Molekül $H_2O$ austritt unter Bildung zweier neuer C—C-Bindungen; also:



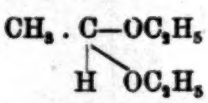
In dieser Verbindung könnten durch Kochen mit HCl die beiden CN-Gruppen verseift werden, während keine Abspaltung von Benzaldehyd auftreten würde. Eine dem obigen Nitril entsprechende Säure konnte aber nicht erhalten werden.

Im zweiten Falle findet der Wasseraustritt in folgender Weise statt:



Diese Verbindung enthält demnach die Bindungen C–O–C, die erheblich lockerer sind als die C–C-Bindungen und daher eine Abspaltung von Benzaldehyd leicht gestatten, während das zurückgebliebene Cyanhydrin beim Verseifen zu Mandelsäure wird. Diese Auffassung der Konstitution entspricht den beim Abbau der Verbindung erhaltenen Ergebnissen: Benzaldehyd, Mandelsäure, $NH_4Cl$.

Infolge dieser Konstitution gleicht das „Benzimid“ den Acetalen; die Analogie im Aufbau tritt im Vergleich mit dem bekannten Acetal



klar hervor: sobald man statt $CH_3$ den Rest $C_6H_5$ und statt $C_2H_5$ die Reste $C(HCN)C_6H_5$ einführt, erhält man die unter II. angegebene Formel. Versuche, die CN-Gruppe zu verseifen, ohne die Verbindung aufzuspalten, scheiterten an der Zersetzlichkeit der Verbindung. Ebenso gelang es nicht,

Mandelsäure selbst mit Benzaldehyd in der gleichen Weise zu kondensieren wie das Nitril. Wohl wurde die Verbindung auch erhalten beim Zusammengeben der berechneten Mengen von Mandelsäurenitril und Benzaldehyd in ätherischer Lösung. Die Gegenwart von Blausäure, und zwar von reichlich Blausäure, scheint also zu dieser Kondensation nötig zu sein. Die Umstände, unter denen frühere Forscher (Zinin, Gregory, a. a. O.) das „Benzimid" erhielten, zeigen dies ebenfalls. Daß Laurent die Substanz bei der Rektifikation des Benzaldehyds erhielt, erklärt sich daraus, daß das Bittermandelöl früher infolge seiner Darstellung aus bitteren Mandeln stets mehr oder weniger blausäurehaltig war.

Die Bestimmung der Molekulargröße des „Benzimid" wurde mit Hilfe der Gefrierpunktsmethode ausgeführt. Als Lösungsmittel erwies sich Phenol als geeignet. 0,2006 g Substanz erzeugten in 10,0335 g Phenol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,39°. Nach der Formel

$$M = \frac{72 \cdot 100 \cdot 0{,}2006}{0{,}39 \cdot 10{,}0335}$$

wurde als Molekulargewicht

| | |
|---|---|
| gefunden . . . . . | 369,3 |
| aus $C_{23}H_{18}O_2N_2$ berechnet . . . . . | 354. |

Die Zusammensetzung der Substanz entspricht demnach der Molekulargröße $C_{23}H_{18}N_2O_2$.

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich, daß die von Laurent und Zinin als „Benzimid" bezeichnete Substanz diesen Namen zu Unrecht trägt, da sie die Stickstoffatome als Nitrilgruppen enthält. Sie ist vielmehr ein acetalartiges Kondensationsprodukt von zwei Molekülen Mandelsäurenitril und und einem Molekül Benzaldehyd und kann demnach bezeichnet werden als Benzal-Benzaldehydcyanhydrin-Acetal.

Aachen, Mai 1916.